

---

# Experimente und Modellierungen zum Phasenverhalten von Reaktionsmischungen der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu CH<sub>3</sub>OH

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation  
von Kevin Pierre Vogel**

Erstgutachter : Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Zweitgutachter : Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2019

---

---

Vogel, Kevin: Experimente und Modellierungen zum Phasenverhalten von  
Reaktionsmischungen der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu CH<sub>3</sub>OH

Darmstadt. Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-88369

Tag der Einreichung: 26.04.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2014 bis März 2019 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

### **Veröffentlichungen**

K. Vogel, E. Hocke, L. Beisswenger, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Investigation of the phase equilibria of CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> mixtures*, Chemical Engineering & Technology, **2019**, *submitted*.

### **Poster**

K. Vogel, A. Drochner, H. Vogel, *Investigation and modeling of the phase behavior during the high-pressure hydrogenation of carbon dioxide to methanol*, 10. Jahrestreffen Reaktionstechnik 22. – 24.05.2017, Würzburg, Deutschland.

---



---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Des Weiteren möchte ich mich für die hervorragende fachliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für die fortwährenden interessanten fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Stefan Knoche, M.Sc. für die unzähligen interessanten und oftmals auch lustigen Diskussionen die wir zu fachlichen wie auch nicht fachlichen Themen geführt haben und für die gesamte produktive und lustige Zeit während des Studiums und der Promotion als Bürokollegen.

Meinem weiteren Bürokollegen Herrn Dr.-Ing. Benjamin Kühne für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die interessante Zeit.

Herrn Niklas Gora, M.Sc., für die zuverlässige Unterstützung und die helfende Hand, wenn etwas mal schnell gemacht werden musste.

Dem CO<sub>2</sub>-Team Elisabeth Hocke, M.Sc. und Lucien Beisswenger, M.Sc. für die durchgängige gute Zusammenarbeit.

Meinen Vertiefungsstudenten Yasin Islam, M.Sc., Timo Reinheimer, M.Sc. und Tizian Venter, M.Sc. für ihre Unterstützung und ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis Vogel für die schöne Zeit und die Vielzahl von Aktivitäten. Ebenfalls möchte ich dem Arbeitskreis Etzold für den nahtlosen Übergang danken.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie für die schnellen und kompetenten Arbeiten.

All meinen Freunden die mich immer unterstütz haben und auch für die notwendigen Ablenkungen gesorgt haben.

---

---

Meiner Familie, allen voran meinen Eltern Gabriele und Karl-Heinz Vogel sowie meinem Bruder Sascha Vogel für die gesamte Unterstützung und den beständigen Rückhalt in jeder Lebenslage.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation	1
2.	Aufgabenstellung	3
3.	Stand des Wissens	4
3.1.	Methanol-Synthese	4
3.1.1.	Synthesegasroute.....	4
3.1.2.	Methanol aus CO <sub>2</sub> .....	6
3.2.	Phasenzustände	7
3.2.1.	Reinstoffe .....	7
3.2.2.	Mischungen .....	9
3.2.3.	Phasenuntersuchungen.....	11
3.3.	Modellierung von Phasengleichgewichten	13
3.3.1.	$g^E$ -Modelle .....	14
3.3.2.	Kubische Zustandsgleichungen .....	17
3.4.	Modellierung von Dichten	23
3.5.	Literaturübersicht über die Gas-Flüssig-Gleichgewichte der relevanten Systeme	25
4.	Experimenteller Teil	27
4.1.	Aufbau der Sichtzellen-Apparatur	27
4.2.	Validierung der Druck- und der Temperaturmessung	28
4.3.	Volumenbestimmung der Sichtzelle	28
4.4.	Phasenuntersuchungen	29
4.5.	Dichtemessungen	29
5.	Ergebnisse	30
5.1.	Validierung der Druck- und Temperaturmessung	30
5.2.	Volumenbestimmung der Sichtzelle	31
5.3.	Phasenuntersuchungen	32
5.3.1.	Mischungen aus CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O .....	34
5.3.2.	Mischungen aus H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O .....	38
5.4.	Modellierung	41

5.4.1.	Modellierung der Phasengleichgewichte .....	41
5.4.2.	Modellgestützte Untersuchung des Phasenzufalls bei der Synthese von CH <sub>3</sub> OH aus H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> .....	57
5.4.3.	Verfahrensvorschlag .....	63
5.4.4.	Modellierung der Dichten .....	68
6.	Zusammenfassung	72
7.	Ausblick	76
8.	Literaturverzeichnis	77
9.	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	83
10.	Anhang	88
10.1.	Verwendete Chemikalien	88
10.2.	Dampfdruckkurve von H <sub>2</sub> O	88
10.3.	Dichten von Mischungen aus CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O	88
10.4.	Experimentelle Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O	89
10.5.	Experimentelle Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O	90
10.6.	Modellierte Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O	91
10.7.	Modellierte reaktionstechnische Daten	98
10.8.	Daten zum Verfahrensvorschlag	110
10.9.	Experimentelle und modellierte Daten der Dichten von Mischungen aus H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und H <sub>2</sub> O	113



---

## 1. Einleitung und Motivation

---

Eine der wichtigsten Grundchemikalien ist Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) mit einer weltweiten Produktion von 85 Mio. t im Jahr 2016 [She-2017].  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist der einfachste primäre Alkohol und wird in der chemischen Industrie hauptsächlich zur Herstellung von Formaldehyd, Essigsäure und Methylmethacrylat verwendet [Ola-2009]. Neben der stofflichen Nutzung gewinnt der Einsatz im Energiesektor zunehmend an Bedeutung.  $\text{CH}_3\text{OH}$  kann entweder direkt oder nach der Umsetzung zu Methyl-tertiär-butylether oder Dimethylether als Kraftstoff eingesetzt werden [Goe-2014]. Darüber hinaus bieten die MTA- (*methanol to aromatics*), MTO- (*methanol to olefins*) und MTG-Verfahren (*methanol to gasoline*) die Möglichkeit Aromaten, Olefine und Alkane aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  herzustellen [Bae-2013].

Heutzutage wird  $\text{CH}_3\text{OH}$  hauptsächlich aus Synthesegas hergestellt. Als Rohstoffbasis dienen hierfür Erdgas oder Kohle. Das aus Erdgas, über die Dampfreformierung, hergestellte Synthesegas ist wasserstoffreich ( $\text{H}_2/\text{C} = 4/1$ ). Um ein stöchiometrisches Verhältnis von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zu Kohlenstoff für die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese ( $\text{H}_2/\text{C} = 2/1$ ) zu erreichen wird Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) als zusätzliche Kohlenstoffquelle hinzugefügt oder ein Teil des Wasserstoffs entfernt. Der auf Kohle basierte Prozess wird fast ausschließlich in China eingesetzt und führt zu einem wasserstoffarmen Synthesegas ( $\text{H}_2/\text{C} = 1/1$ ). Bei diesem wird der Wasserstoffanteil durch eine nachgeschaltete *watergas shift* Reaktion (WGS) und eine teilweise Entfernung von  $\text{CO}_2$  erhöht [Ola-2009]. Nach der Einstellung des Verhältnisses von  $\text{H}_2$  zu Kohlenstoff wird das Synthesegas bei Temperaturen von 250 – 300 °C und Drücken von 50 – 100 bar an Katalysatoren aus Kupfer, Aluminiumoxid und Zinkoxid umgesetzt [Jad-2014].

$\text{CH}_3\text{OH}$  kann neben der klassischen auf Synthesegas basierten Route auch durch die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  hergestellt werden [Ipa-1945]. Diese Reaktion kann zur Speicherung von Überschussstrom genutzt werden, indem der benötigte  $\text{H}_2$  über die Elektrolyse von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt wird. Langfristig bietet sich durch den Einsatz von Strom aus regenerativen Quellen wie Windkraft- oder Photovoltaikanlagen die Möglichkeit fossile Rohstoffe durch  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu ersetzen [Ola-2009]. Die erste kommerzielle Anlage zur Herstellung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  basierend auf  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist die „George Olah Plant“ der Firma *Carbon Recycling International* (CRI) in Island mit einer Produktionskapazität von  $4000 \text{ t a}^{-1}$ . Das benötigte  $\text{CO}_2$  wird aus dem Abgas eines geothermischen Kraftwerks abgetrennt und der  $\text{H}_2$  wird, wie zuvor beschrieben, durch die Wasserelektrolyse hergestellt. Als Katalysator wird derzeit der konventionelle  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Katalysator eingesetzt [Cri-2018, Liu-2018].

Neben  $\text{CH}_3\text{OH}$  kann eine Vielzahl an weiteren Stoffen, wie zum Beispiel Methan oder Fischer-Tropsch-Produkte, aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  hergestellt werden. Mit der gesamtheitlichen Beurteilung,

---

welches Produkt beziehungsweise welche Technologie sich am besten zur Speicherung von Strom aus erneuerbaren Energien eignet befasst sich derzeit das Themenfeld Power-to-X des Kopernikus-Projekts [Kop-2018].

Die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  kann einen wichtigen Beitrag zur Entkopplung von fossilen Rohstoffen leisten. Hierfür muss die Technologie jedoch weiter optimiert werden. Zum einen ist der derzeit verwendete Katalysator für den Einsatz von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  optimiert.  $\text{CO}_2$  besitzt eine deutlich niedrigere Reaktivität und bei der Reaktion handelt es sich um eine exotherme Gleichgewichtsreaktion. Der Umsatz wird durch niedrige Temperaturen begünstigt, weshalb hoch aktive Katalysatoren notwendig sind. Des Weiteren sind die Prozessbedingungen für ein wirtschaftliches Verfahren entscheidend. In verschiedenen Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese unter hohen Drücken und moderaten Temperaturen ein Phasenzерfall stattfinden kann. Durch die Bildung einer flüssigen Phase aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden die Produkte aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und es sind höhere Umsätze, bis hin zu einem vollständigen Umsatz, möglich [Kom-2016, Ben-2013, Bos-2015]. Die genauen Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung, unter denen ein Phasenzерfall stattfindet, sind bisher unbekannt.

---

## 2. Aufgabenstellung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Phasenverhalten von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hinsichtlich der selektiven  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese ausgehend von einem stöchiometrischen Verhältnisses von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  von drei zu eins untersucht. Die möglichen Zusammensetzungen ergeben sich aus der Reaktion und sind nur von einem Parameter, dem Umsatz, abhängig. Darüber hinaus wird der Einfluss von Exzess- $\text{H}_2\text{O}$  analysiert. In der Literatur konnte das Auftreten eines Phasenzersfalls während der Reaktion und ein dadurch erhöhter Umsatz bereits für verschiedene Bedingungen nachgewiesen werden, jedoch fehlt bis heute eine systematische Untersuchung der Phasengrenzlinien.

Durch die Kenntnis des Phasenverhaltens könnte ein Verfahren mit nahezu vollständigem Umsatz entwickelt werden. Zur Bestimmung der Phasengrenzlinien und zur Bildung eines Modells wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Aufbau und Validierung einer Sichtzellenapparatur zur Bestimmung von Phasengrenzlinien für Mischungen aus Gasen und Flüssigkeiten bei bis zu 350 °C und 250 bar
- Bestimmung der Phasengrenzlinien von ternären Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$
- Bestimmung der Phasengrenzlinien von quartären Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$
- Erstellung eines Modells zur Beschreibung des Phasenverhaltens auf Basis von *kubischen Zustandsgleichungen* (cEOS)
- Bestimmung der Dichten von quartären Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$
- Erstellung eines Modells zur Beschreibung der Dichten.

Mit dem erstellten Modell kann der Einfluss verschiedener Prozessbedingungen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung, auf den Phasenzersfall vorausgesagt werden. Ferner ermöglicht es die Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes unter Berücksichtigung des Phasenverhaltens. Durch die Anwendung des Modells wird ein neuartiges Verfahrenskonzept zur Herstellung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf Basis der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  entwickelt.

---

### 3. Stand des Wissens

---

In diesem Kapitel wird zunächst die CH<sub>3</sub>OH-Herstellung beschrieben. Neben der klassischen Synthese auf Basis von Synthesegas werden aktuelle Arbeiten mit CO<sub>2</sub>, als alleinige Kohlenstoffquelle, vorgestellt. Des Weiteren wird das Phasenverhalten von Mischungen diskutiert und es werden Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung aufgezeigt. Im Anschluss werden Ansätze zur Modellierung von Phasengleichgewichten und zur Beschreibung von Dichten beschrieben.

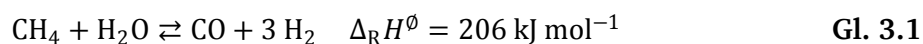
#### 3.1. Methanol-Synthese

Die Herstellung von CH<sub>3</sub>OH auf Basis von Synthesegas ist ein gut bekannter Prozess der seit vielen Jahrzehnten im millionenjahrestonnen Maßstab etabliert ist. Für die Synthese aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> existiert derzeit nur eine Demonstrationsanlage, die „George Olah Plant“ in Island. Bei der CO<sub>2</sub>-Route ist die Erhöhung des Umsatzes durch einen Phasenzерfall von besonderem Interesse.

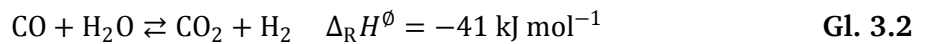
##### 3.1.1. Synthesegasroute

Im Jahre 1923 wurde von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* (heute BASF SE) die erste großtechnische Anlage zur Herstellung von CH<sub>3</sub>OH aus Synthesegas in Betrieb genommen. Die Entwicklung der Hochdrucktechnik ermöglichte die Umsetzung an Katalysatoren aus Zink- und Chromoxid bei 320 – 450 °C und 250 – 350 bar. Das Verfahren wurde in den 60er Jahren durch ein Niederdruckverfahren der *Imperial Chemical Industries* (ICI) abgelöst, welches bis heute eingesetzt wird. Der Prozess finde bei Bedingungen von 200 – 300 °C und 50 – 100 bar statt. Die milderen Prozessbedingungen konnten durch den Einsatz von deutlich aktiveren Katalysatoren auf Basis von Kupfer, Zinkoxid und Aluminiumoxid erreicht werden. Ein Nachteil der aktiveren Katalysatoren ist die Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften wie Schwefel woraus die Anforderungen an die Synthesegasreinigung gestiegen sind [Bae-2013].

Das benötigte Synthesegas wird hauptsächlich durch die Dampfreformierung von Erdgas (Gl. 3.1) erzeugt.



Der endotherme Prozess wird bei 800 – 1000 °C und 20 – 30 bar an Nickelkatalysatoren durchgeführt. Die benötigte Wärme wird durch die Verbrennung eines Teils des Erdgases gewonnen. CO reagiert teilweise mit H<sub>2</sub>O in der *watergas shift* Reaktion (WGS) (Gl. 3.2) weiter, wodurch die H<sub>2</sub>-Ausbeute erhöht wird.

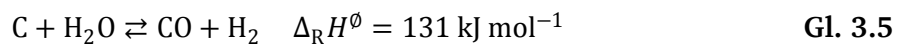
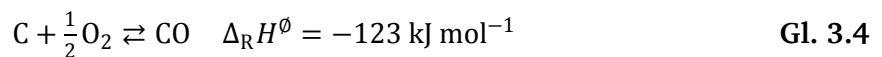


Das resultierende Synthesegas ist ein Gemisch aus H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> mit einem stöchiometrischen Verhältnis  $SF$  (Gl. 3.3) von nahe drei:

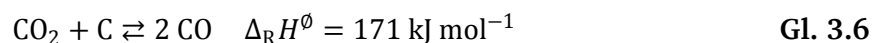
$$SF = \frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Für die CH<sub>3</sub>OH-Herstellung beträgt der ideale Wert von  $SF$  zwei. Zur Reduzierung des Verhältnisses wird entweder CO<sub>2</sub> hinzugefügt oder ein Teil des H<sub>2</sub> entfernt.

Eine weitere Route zur Herstellung von Synthesegas ist die Kohlevergasung (Gl. 3.4 – 3.5), welche hauptsächlich in China angewendet wird:

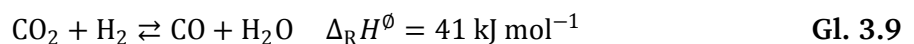
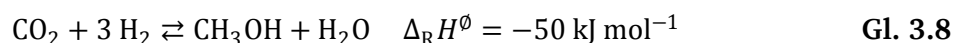
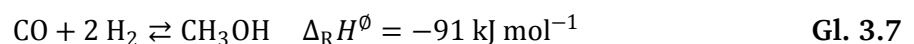


Zur Erhöhung des H<sub>2</sub>-Anteils wird die WGS-Reaktion (Gl. 3.2) durchgeführt, zusätzlich findet die Boudouard Reaktion (Gl. 3.6) statt:



Das aus Kohle hergestellte Synthesegas besitzt einen  $SF$ -Wert der kleiner als zwei ist. Vor der Nutzung für die CH<sub>3</sub>OH-Synthese wird ein Teil des CO<sub>2</sub> entfernt [Ola-2009][She-2017][Goe-2014].

Das für die CH<sub>3</sub>OH-Herstellung eingesetzte Synthesegas besteht aus H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>, wobei der CO<sub>2</sub>-Anteil bis zu 30 % des Kohlenstoffes ausmacht [Are-2007], mit einem H<sub>2</sub>/C-Verhältnis  $SF$  von circa zwei. Bei der Synthese laufen folgende Reaktionen (Gl. 3.7 – 3.9) ab:



CH<sub>3</sub>OH wird sowohl durch die Hydrierung von CO (Gl. 3.7) als auch durch die Hydrierung von CO<sub>2</sub> (Gl. 3.8) gebildet. Bei den beiden Reaktionen handelt es sich um exotherme

---

Gleichgewichtsreaktionen, die unter Verringerung der Teilchenanzahl stattfinden. Zusätzlich finden noch die *reverse wasergas shift* Reaktion (RWGS) (Gl. 3.9), eine endotherme Gleichgewichtsreaktion, statt. Gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* wird die CH<sub>3</sub>OH-Bildung durch niedrige Temperaturen und hohe Drücke begünstigt. Der mögliche Temperaturbereich wird jedoch durch die Aktivität der Katalysatoren (> 220 °C) [Goe-1995] begrenzt und der Prozessdruck ergibt sich aus einer Wirtschaftlichkeitsanalyse. Bei den aktuellen Verfahren werden nur Teilumsätze erreicht. Zur Erhöhung der Ausbeute wird der Produktstrom außerhalb des Reaktors zur Kondensation von CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O gekühlt. Von den nicht umgesetzten, gasförmigen Edukten wird vor der Rückführung ein Teil ausgeschleust, um die Akkumulation von Inertgasen zu begrenzen [She-2017]. In den Prozessen werden CH<sub>3</sub>OH-Selektivitäten von über 99 % erzielt [Ott-2012]. Als Nebenprodukte treten höhere Alkohole [Smi-1984, Den-1982], Ether [Ram-1982, Rob-1990], Ester [Den-1982, Ram-1982], Kohlenwasserstoffe [Ram-1982, Den-1982] und Ketone [Ell-1989] auf.

### 3.1.2. Methanol aus CO<sub>2</sub>

Bereits 1945 konnten *Ipatieff* und *Monroe* zeigen, dass sich CO<sub>2</sub> an Kupfer/Aluminiumoxid-Katalysatoren hochselektiv zu CH<sub>3</sub>OH hydrieren lässt. Sie erreichten eine Ausbeute bezüglich CO<sub>2</sub> von über 90 % bei einem Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> von 4,3 mit einer Katalysatortemperatur von 282 °C bei 409 bar [Ipa-1945].

Durch Markierungsexperimente konnten *Chinchen et al.* nachweisen, dass bei der klassischen, auf Synthesegas basierten CH<sub>3</sub>OH-Synthese, CH<sub>3</sub>OH hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> gebildet wird [Chi-1987]. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei der Suche nach Möglichkeiten zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und zur Speicherung von Strom aus regenerativen Quellen, der Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>3</sub>OH ein großes Interesse zukommt [Dan-2018, Wag-2017].

In aktuellen Forschungsarbeiten [Ben-2013, Bos-2015, Gai-2016, Rey-2017] konnte gezeigt werden, dass sich bei der CH<sub>3</sub>OH-Synthese unter hohen Drücken eine zweite, flüssige Phase ausbilden kann. Die flüssige Phase besteht hauptsächlich aus H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH und ermöglicht, die Limitierung durch das chemische Gleichgewicht zu überwinden, da ein Teil der Produkte aus der reaktiven Phase entfernt werden.

Die Bildung einer flüssigen Phase konnte als erstes von *van Bennekom et al.* durch Experimente in einer Sichtzelle nachgewiesen werden. Sie konnten auch aufzeigen, dass für eine Mischung aus H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und Methan (0,70, 0,05, 0,20, 0,05 mol mol<sup>-1</sup>) bei 203 bar

---

unterhalb von 233 °C Umsätze über dem chemischen Gleichgewichtsumsatz einer reinen Gasphasenreaktion, durch die Ausbildung einer flüssigen Phase, möglich sind [Ben-2013].

*Bos und Brilman* erreichten nahezu vollständigen Umsatz zu CH<sub>3</sub>OH in einem Reaktor mit zwei Temperaturzonen. Sie führten die Reaktion mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> ( $SF = 2$ ) bei 50 bar, bei einer Reaktionstemperatur von 195 °C und einer Kondensationstemperatur von 90 °C durch. Der Reaktor wurde nach dem sogenannten „Liquid-Out Gas-In Concept“ (LOGIC) betrieben, bei dem die flüssigen Produkte in Intervallen aus dem Reaktor entnommen wurden. Der Druck im Reaktor wurde durch die Zufuhr von Edukten konstant gehalten [Bos-2015].

*Gaikwad et al.* untersuchten den Einfluss des Drucks im Bereich von 46 bis 442 bar auf die CH<sub>3</sub>OH-Synthese ausgehend von einem stöchiometrischen Feed aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> ( $SF = 2$ ). Sie stellten fest, dass die CH<sub>3</sub>OH Ausbeute mit steigendem Druck zunimmt und dass ein Phasenzerrfall den Umsatz von CO<sub>2</sub> verbessert. Sie erreichten einen Umsatz von 88,5 % mit einer Selektivität zu CH<sub>3</sub>OH von 97,2 % bei 280 °C und 442 bar [Gai-2016].

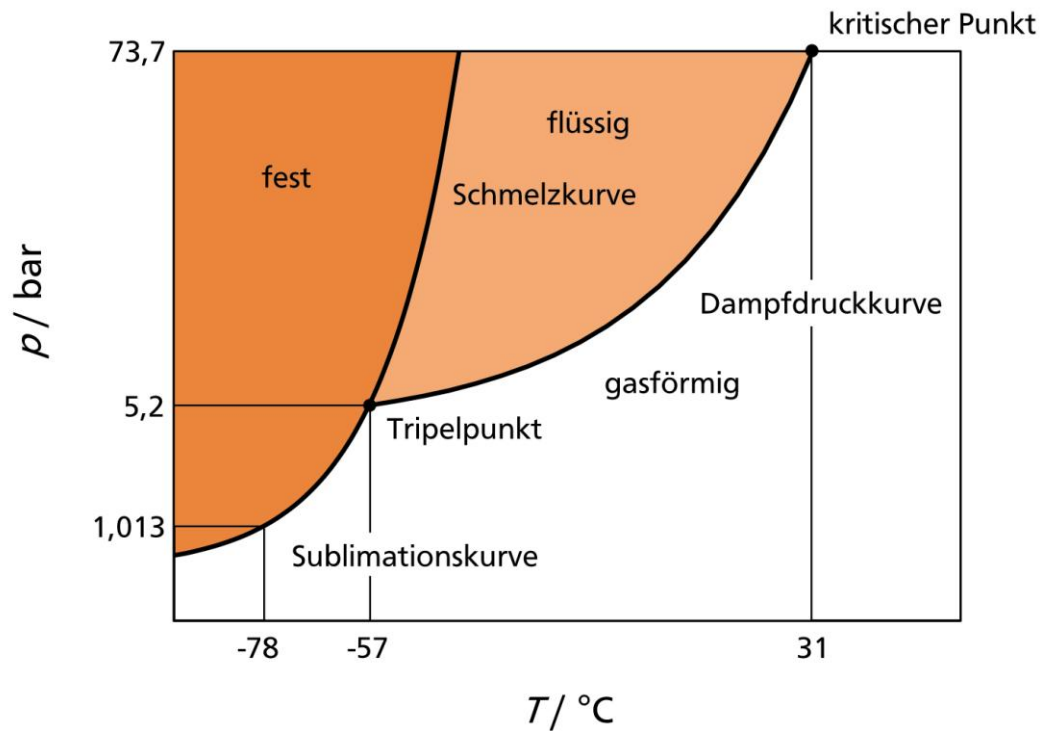
*Reymond et al.* haben die Taupunkte von Produktmischungen der CH<sub>3</sub>OH-Synthese ausgehend von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit  $SF = 2$  untersucht. Für die Untersuchung wurde eine temperierbare Sichtzelle hinter einem kontinuierlichen Reaktor platziert. Die Taupunkte wurden für verschiedene Umsätze und Selektivitäten bei 200, 350 und 450 bar bestimmt und befinden sich im Bereich von 183 und 327 °C [Rey-2017].

### 3.2. Phasenzustände

Die Kenntnis der Phasengleichgewichte ist für die Entwicklung eines chemischen Prozesses unerlässlich. Die für Reinstoffe bekannten Phasendiagramme lassen sich nur bedingt auf Mischungen übertragen. Für die Klassifizierung von binären Mischungen wurde in der Literatur ein Konzept entwickelt, welches vorgestellt wird. Ebenfalls werden verschiedene Methoden der experimentellen Bestimmung von Phasengleichgewichten beschrieben.

#### 3.2.1. Reinstoffe

Ein Reinstoff kann in den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen. In welchem Zustand oder Zuständen sich ein Stoff befindet hängt von der Temperatur und dem Druck ab und kann durch ein Zustandsdiagramm visualisiert werden. Abbildung 3.1 zeigt das Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub>.



**Abbildung 3.1:** Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub> (nicht maßstabsgerecht) [Rie-2007].

In den einzelnen Bereichen liegt der Stoff nur in der entsprechenden Phase vor. Die Bereiche werden durch Phasengrenzlinien voneinander getrennt. Auf diesen Linien befinden sich jeweils zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander. Am Tripelpunkt liegt der Stoff gleichzeitig in den Zuständen fest, flüssig und gasförmig vor. Oberhalb des kritischen Punktes verschwindet die Phasengrenzlinie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und der Stoff liegt in einem einphasigen, überkritischen Zustand vor. Die physikalischen Eigenschaften von überkritischen Fluiden sind teilweise gas- und teilweise flüssigkeitsähnlich. Die Größenordnungen einiger Beispiele sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt.



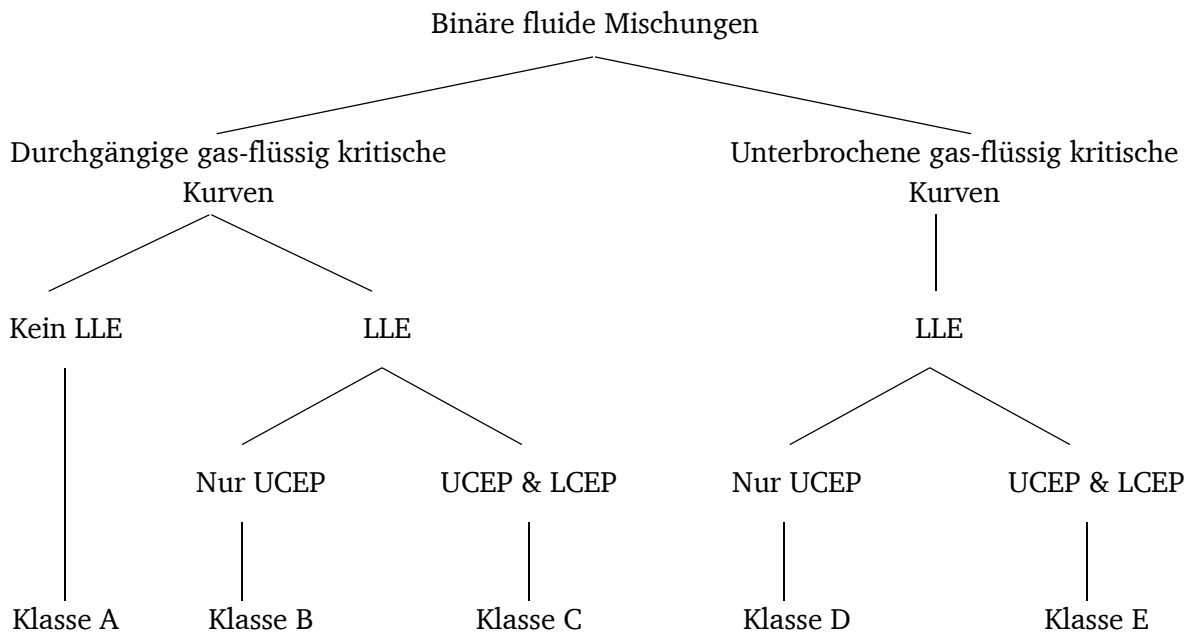
**Tabelle 3.1:** Physikalische Eigenschaften von Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten [Bai-1999].

Physikalisch Eigenschaft	Gas	Überkritisches Fluid (am kritischen Punkt)	Flüssigkeit
Dichte / $\text{kg m}^{-3}$	0,6 – 2	200 – 500	600 – 1600
Dynamische Viskosität / $\text{mPa s}$	0,01 – 0,3	0,01 – 0,03	0,2 – 3
Kinematische Viskosität / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	5 – 500	0,02 – 0,1	0,1 – 5
Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	10 – 40	0,07	0,0002 – 0,002

### 3.2.2. Mischungen

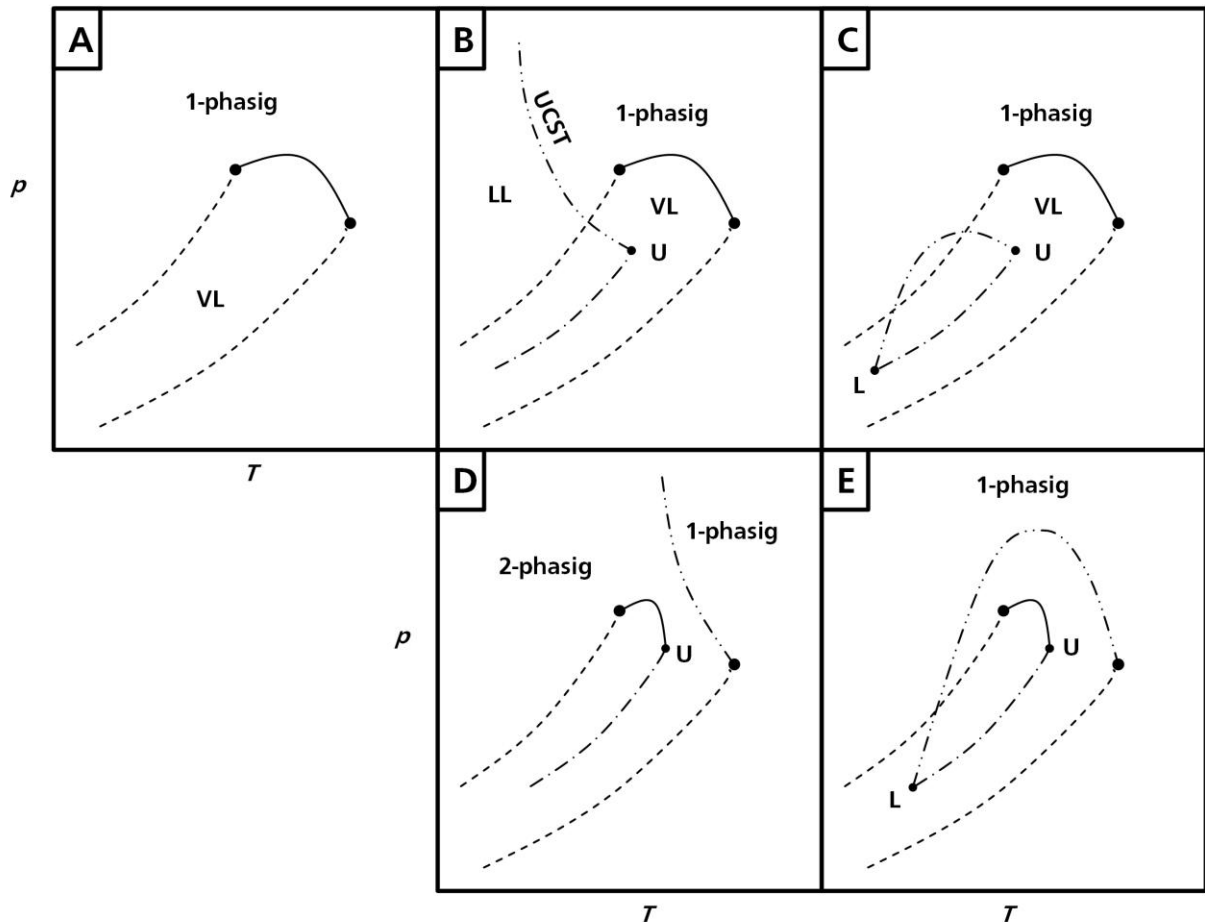
Das Phasenverhalten von Mischungen ist komplexer als das von Reinstoffen. Neben der Temperatur und dem Druck hängt der Phasenzustand zusätzlich von der Anzahl der Stoffe und deren Zusammensetzung ab. Für eine binäre Mischung besitzt das Phasendiagramm drei Dimensionen, für eine ternäre Mischung vier und so weiter. Zur Visualisierung werden bei Mischungen häufig reduzierte Auftragungen verwendet, bei denen eine Größe konstant ist. Ein bekanntes Beispiel für binäre Mischungen sind hierfür Siedediagramme  $(T, xy)$ , die für einen Druck angegeben sind. Die Auftragung von isothermen Daten führt zu einem  $p$ - $xy$ -Diagramm und ein  $p$ - $T$ -Diagramm kann durch die Auftragung von Werten für eine konstante Zusammensetzung erhalten werden.

Die Phasendiagramme von Mischungen weisen unterschiedliche Charakteristika auf, so dass eine verallgemeinerte Darstellung wie für die Reinstoffe nicht möglich ist. Für binäre Mischungen wurde von *van Konynenburg* und *Scott* eine Klassifizierung anhand des Verhaltens der gas-flüssig kritischen Kurve und dem Auftreten eines *flüssig-flüssig Gleichgewichtes* (LLE) entwickelt [Kon-1980]. Eine Übersicht der fünf Gruppen ist in der Abbildung 3.2 gezeigt.



**Abbildung 3.2:** Klassifizierung binärer Mischungen nach van Konynenburg und Scott [Con-2005].

Die Klassen mit einem LLE werden durch das Vorhandensein eines *unteren kritischen Endpunktes* (LCEP) zusätzlich zu einem *oberen kritischen Endpunkt* (UCEP) weiter unterteilt. Beispiele für Phasendiagramme der fünf Klassen in der  $p$ - $T$ -Projektion sind in der Abbildung 3.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Schematische  $p$ - $T$ -Diagramme für die fünf Klassen von binären Mischungen [Con-2005].

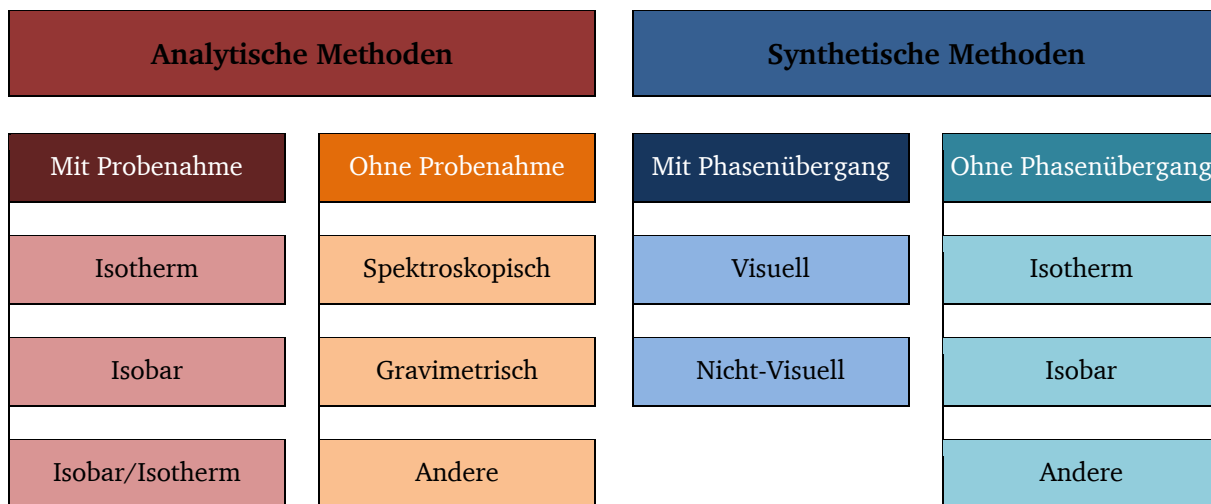
- gas-flüssig kritischen Punkten der Reinstoffe,
- Dampfdruckkurven der Reinstoffe,
- gas-flüssig kritischen Linie der Mischung,
- flüssig-flüssig kritische Linie der Mischung,
- obere (U) und untere (L) kritische Endpunkte,
- dreiphasige *gas-flüssig-flüssig* Gleichgewichts (VLLE) Linie

Das Phasenverhalten von Mischungen aus drei oder mehr Stoffen kann noch komplexer sein. Zur Darstellung werden üblicherweise nur noch reduzierte Auftragungen in einem begrenzten Parameterraum verwendet.

### 3.2.3. Phasenuntersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken lassen sich in die beiden Hauptklassen, analytisch und synthetisch, unterteilen. Bei analytischen Methoden ist die gesamte Zusammensetzung nicht genau bekannt und die

Zusammensetzungen der Phasen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, werden bestimmt. Im Gegensatz dazu wird bei synthetischen Methoden eine Mischung untersucht, bei der die gesamte Zusammensetzung genau bekannt ist. Die Zusammensetzungen der Phasen im Gleichgewicht sind unbekannt. Die beiden Klassen können noch weiter durch die Art der Bestimmung und die Messmethodik unterteilt werden. Eine Übersicht ist in der Abbildung 3.4 gegeben.



**Abbildung 3.4:** Klassifizierung der experimentellen Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken [Doh-2012].

Der Vorteil von analytischen Methoden ist, dass die Konoden und damit die Zusammensetzungen aller Phasen im Gleichgewicht bestimmt werden. Diese Methoden eignen sich gut, um Mischungen mit mehreren Komponenten zu untersuchen und für Mischungen, bei denen die Phasengrenzlinie stark von der Zusammensetzung abhängt. Die Herausforderung von analytischen Methoden liegt zum einen in der Genauigkeit der Analyse und zum anderen darin, dass Gleichgewicht durch die Analyse, zum Beispiel durch eine Probennahme, nicht zu stören. Des Weiteren könnten Probleme auftreten, wenn die Dichten der unterschiedlichen Phasen sehr ähnlich sind.

Synthetische Methoden eignen sich hingegen gut zur Bestimmung von Phasenübergängen und somit von Phasengrenzlinie. Da bei synthetischen Methoden nur die gesamte Zusammensetzung bekannt ist, werden keine Informationen über die Zusammensetzungen bei mehreren Phasen erhalten. Die Genauigkeit von synthetischen Methoden hängt von der Herstellung der untersuchten Mischung und von der Bestimmung des Phasenübergangs ab [Doh-2012].

---

### 3.3. Modellierung von Phasengleichgewichten

Phasen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander, wenn die folgenden Bedingungen (Gl. 3.10 – 3.12) erfüllt sind:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\omega \quad \text{Gl. 3.10}$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\omega \quad \text{Gl. 3.11}$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega \quad \text{Gl. 3.12}$$

Die Superskripte bezeichnen die unterschiedlichen Phasen und  $\mu_i$  ist das chemische Potential der Komponente  $i$ . Die Gleichung 3.12 ist gleichbedeutend mit der Isofugazitätsbedingung (Gl. 3.13):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\omega \quad \text{Gl. 3.13}$$

Die Fugazität  $f$  kann für eine flüssige Phase L nach Gleichung 3.14 und für eine gasförmige Phase V nach Gleichung 3.15 berechnet werden:

$$f_i^L = x_i p \varphi_i^L \quad \text{Gl. 3.14}$$

$$f_i^V = p_i \varphi_i^V = y_i p \varphi_i^V \quad \text{Gl. 3.15}$$

Wobei  $x_i$  der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase  $\varphi_i$  der Fugazitätskoeffizient der Komponente  $i$  und  $y_i$  der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in der Gasphase ist. Die Fugazität kann auch über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  (Gl. 3.16) berechnet werden:

$$f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad \text{Gl. 3.16}$$

Für diesen Ansatz ist die Definition einer Standardfugazität  $f_i^0$  notwendig. Für die Berechnung von *gas-flüssig Gleichgewichten* (VLE) wird gewöhnlich die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur und -druck als Standardfugazität gewählt. Die Berechnung eines VLE kann über zwei verschiedene Ansätze, Gleichungen 3.17 und 3.18, erfolgen.

$$\gamma\text{-}\varphi\text{-Ansatz:} \quad x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V p \quad \text{Gl. 3.17}$$

$$\varphi\text{-}\varphi\text{-Ansatz:} \quad x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad \text{Gl. 3.18}$$

Im Allgemeinen erfolgt die Berechnung von Fugazitätskoeffizienten über Zustandsgleichungen und Aktivitätskoeffizienten werden über *freie Exzess-Enthalpie-Modelle* ( $g^E$ -Modelle) berechnet [Gme-2012].

### 3.3.1. $\phi^F$ -Modelle

Für die Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem  $\gamma$ - $\phi$ -Ansatz (Gl. 3.17) werden die Aktivitätskoeffizienten, die Fugazitätskoeffizienten und die Standardfugazitäten benötigt. Wird für die Standardfugazität die Fugazität der reinen Flüssigkeit gewählt, dann kann diese über die Gleichungen 3.13 und 3.15 berechnet werden, da der Druck identisch mit dem Dampfdruck der reinen Komponente  $p_i^S$  ist und die beiden Phasen sich im Gleichgewicht miteinander befinden:

$$f_i^0(T, p_i^S) = \phi_i^L p_i^S = \phi_i^V p_i^S = \phi_i^S p_i^S \quad \text{Gl. 3.19}$$

Um die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck zu erhalten, muss Gleichung 3.20 gelöst werden:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^L}{\partial p} \right)_T = \frac{v_i^L}{RT} \quad \text{Gl. 3.20}$$

$v_i$  ist das molare Volumen und  $R$  ist die universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Die Lösung von Gl. 3.20 ergibt unter der Annahme, dass das molare Volumen im betrachteten Druckbereich konstant ist:

$$f_i^0(T, p) = \phi_i^S p_i^S \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^S)}{RT} \right] = \phi_i^S p_i^S P F_i \quad \text{Gl. 3.21}$$

Der Exponentialterm in Gleichung 3.21 wird Poynting-Faktor ( $P F_i$ ) genannt. Gleichung 3.17 ergibt zusammen mit Gleichung 3.21:

$$x_i \gamma_i \phi_i^S p_i^S P F_i = y_i \phi_i^V p \quad \text{Gl. 3.22}$$

Die Einführung der Hilfsgröße  $\phi_i$  führt zu:

$$x_i \gamma_i \phi_i p_i^S = y_i p \quad \text{mit} \quad \phi_i = \frac{\phi_i^S P F_i}{\phi_i^V} \quad \text{Gl. 3.23}$$

Für nicht assoziierende Komponenten hat die Hilfsgröße, bei moderaten Drücken, einen Wert von circa eins und Gleichung 3.23 kann zu:

$$x_i \gamma_i p_i^S = y_i p \quad \text{Gl. 3.24}$$

vereinfacht werden. Wenn die Vereinfachung (Gl. 3.24) nicht angewendet werden kann, müssen die Fugazitäten, für Gleichung 3.23, über eine Zustandsgleichung berechnet werden.

Die Aktivitätskoeffizienten sind über Gleichung 3.25 mit der molaren freien Exzess-Enthalpie  $g^E$  verknüpft:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{Gl. 3.25}$$

Wichtige Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten sind zum Beispiel das *Non-Random-Two-Liquid*- (NRTL) Modell und das modifizierte *Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients*- (UNIFAC) Modell. Für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten von Mischungen mit dem NRTL-Modell werden ausschließlich binäre Parameter benötigt. Das UNIFAC-Verfahren basiert auf einer Gruppenbeitragsmethode, bei der die Moleküle in einzelne Gruppen zerlegt werden. Mit dem Verfahren können Aktivitätskoeffizienten von Mischungen vorhergesagt werden, sofern die Eigenschaften und Wechselwirkungen der beteiligten Gruppen bekannt sind.

Die freie Exzess-Enthalpie wird nach dem NRTL-Modell über Gleichung 3.26 und die Aktivitätskoeffizienten über Gleichung 3.27 berechnet:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} \quad \text{Gl. 3.26}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_n x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad \text{Gl. 3.27}$$

Die Größen  $\tau_{ji}$  und  $G_{ji}$  werden nach Gleichung 3.28 beziehungsweise 3.29 berechnet:

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{T} \quad \text{mit} \quad \tau_{ii} = 0, \tau_{ji} \neq \tau_{ij} \quad \text{Gl. 3.28}$$

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji} \tau_{ji}) \quad \text{mit} \quad G_{ii} = 1, a_{ji} = a_{ij} \quad \text{Gl. 3.29}$$

Die Parameter  $\Delta g_{ji}$ ,  $\Delta g_{ij}$  und  $a_{ji}$  werden für Berechnungen mit dem NRTL-Modell benötigt und werden durch Anpassung an experimentelle bestimmte binäre Phasengleichgewichte erhalten. Für die Beschreibung eines großen Temperaturbereiches können die Parameter einen temperaturabhängigen Anteil enthalten.

Bei dem modifizierten UNIFAC-Verfahren werden die Aktivitätskoeffizienten aus zwei Anteilen berechnet (Gl. 3.30):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{Gl. 3.30}$$

Der temperaturunabhängige kombinatorische Anteil  $\gamma_i^C$  berücksichtigt entropische Beiträge basierend auf der Größe und der Form der Moleküle. Die enthalpische Wechselwirkungen

werden in dem temperaturabhängigen Restanteil  $\gamma_i^R$  berücksichtigt. Der kombinatorische Anteil kann nach Gleichung 3.31 berechnet werden:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad \text{Gl. 3.31}$$

$V_i$ ,  $V'_i$  und  $F_i$  können über den Stoffmengenanteil und dem relativen Van-der-Waals-Volumen  $r_i$  beziehungsweise der relativen Van-der-Waals-Oberfläche  $q_i$  berechnet werden:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{Gl. 3.32}$$

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad \text{Gl. 3.33}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{Gl. 3.34}$$

Die relativen Van-der-Waals-Eigenschaften  $r_i$  und  $q_i$  können aus dem relativen Van-der-Waals-Gruppenvolumen  $R_k$  und der relativen Van-der-Waals-Gruppenoberfläche  $Q_k$  mit der Anzahl der funktionellen Gruppen des Typs  $k$  in der Komponente  $i$ ,  $v_k^{(i)}$ , berechnet werden:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \text{Gl. 3.35}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad \text{Gl. 3.36}$$

Die Gruppenvolumina und Gruppenoberflächen können aus der Literatur [Han-1991] entnommen werden. Der temperaturabhängige Restanteil wird über ein Konzept, welches auf der Lösung von Gruppen basiert, berechnet:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \text{Gl. 3.37}$$

Hierbei sind  $\Gamma_k$  und  $\Gamma_k^{(i)}$  die Gruppenaktivitätskoeffizienten für die Gruppe  $k$  in der Mischung beziehungsweise für den Reinstoff  $i$ . Die Berechnung der Gruppenaktivitätskoeffizienten erfolgt über Gleichung 3.37:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad \text{Gl. 3.38}$$

Wobei die Oberflächenanteile  $\Theta_m$  und die Gruppenstoffmengenanteile  $X_m$  der Gruppe  $m$  über die Gleichungen 3.39 und 3.40 berechnet werden können:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{Gl. 3.39}$$



$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad \text{Gl. 3.40}$$

Der Parameter  $\Psi_{nm}$  wird über die Gruppeninteraktionsparameter  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  und  $c_{nm}$  nach Gleichung 3.41 berechnet:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad \text{mit} \quad a_{nn} = b_{nn} = c_{nn} = 0,$$

$$a_{nm} \neq a_{mn}, b_{nm} \neq b_{mn}, c_{nm} \neq c_{mn} \quad \text{Gl. 3.41}$$

Die Gruppeninteraktionsparameter  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$ , und  $c_{nm}$  beschreibt die temperaturabhängige Wechselwirkung der Gruppe  $n$  mit der Gruppe  $m$ . Die Gruppeninteraktionsparameter werden durch die Anpassung an experimentell bestimmte VLE-Daten, Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien, Exzesswärmekapazitäten, LLE-Daten, *fest-flüssig Gleichgewichts-* (SLE) Daten und Azeotropen erhalten und werden durch das *UNIFAC Consortium* [Uni-2018] vertrieben [Gme-2012][Con-205].

### 3.3.2. Kubische Zustandsgleichungen

*Kubische Zustandsgleichungen* (cEOS) sind eine Weiterentwicklung des Idealen Gasgesetzes (Gl. 3.42), die das Volumen der Moleküle und die attraktiven oder repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigen:

$$pv = RT \quad \text{mit} \quad v = \frac{V}{n} \quad \text{Gl. 3.42}$$

Die erste cEOS ist die *Van-der-Waals-* (VdW) Gleichung (Gl. 3.43):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{Gl. 3.43}$$

Der Parameter  $b$  ist das Kovolumen und berücksichtigt das Volumen der Moleküle und der Parameter  $a$  ist der Kohäsionsdruck, welcher die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt. Die bekanntesten und erfolgreichsten Weiterentwicklungen der VdW-Gleichung sind die *Soave-Redlich-Kwong-* (SRK) (Gl. 3.44) und die *Peng-Robinson-* (PR) Gleichung (Gl. 3.45):

$$\text{SRK:} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + bv} \quad \text{Gl. 3.44}$$

$$\text{PR:} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad \text{Gl. 3.45}$$

Die Parameter  $b$  und  $a$  können mit Hilfe der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks für die SRK-Gleichung mit den Gleichungen 3.46 und 3.47 und für die PR-Gleichung mit den Gleichungen 3.48 und 3.49 berechnet werden:

$$\text{SRK:} \quad b = \frac{0,087RT_c}{p_c} \quad \text{Gl. 3.46}$$

$$\text{SRK:} \quad a = \frac{0,427R^2T_c^2}{p_c} \quad \text{Gl. 3.47}$$

$$\text{PR:} \quad b = \frac{0,078RT_c}{p_c} \quad \text{Gl. 3.48}$$

$$\text{PR:} \quad a = \frac{0,457R^2T_c^2}{p_c} \quad \text{Gl. 3.49}$$

Eine der wichtigsten Weiterentwicklung ist die Einführung einer temperaturabhängigen alpha-Funktion  $\alpha(T)$  welche zu einer besseren Beschreibung der Dampfdruckkurve führt. Heutzutage existieren zahlreiche alpha-Funktionen, die im Allgemeinen als Parameter den azentrischen Faktor  $\omega$  (Gl. 3.50) beinhalten und die Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der reduzierten Temperatur  $T_r$  (Gl. 3.51) beschreiben:

$$\omega = -1 - \lg(p_r^S)_{T_r=0,7} \quad \text{Gl. 3.50}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Gl. 3.51}$$

Die ursprüngliche alpha-Funktion der SRK-Gleichung beziehungsweise der PR-Gleichung ist die Gleichung 3.52 beziehungsweise 3.53:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad \text{mit} \quad m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2 \quad \text{Gl. 3.52}$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad \text{mit} \quad m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \text{Gl. 3.53}$$

Die alpha-Funktion von *Mathias* (Gl. 3.54 und 3.55) [Mat-1983] ist eine Weiterentwicklung der SRK-alpha-Funktion, die einen zusätzlichen Parameter  $\eta$  zur Verbesserung der Beschreibung von polaren Stoffen enthält. Für unpolare Stoffe ist der Parameter  $\eta$  null und die Gleichung reduziert sich zur ursprünglichen Gleichung:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2}) - \eta(1 - T_r)(0,7 - T_r)]^2 \quad \text{für} \quad T \leq T_c$$

$$\text{mit} \quad m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2 \quad \text{Gl. 3.54}$$

Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur verwendet *Mathias* die *Boston-Mathias*-Extrapolation (Gl. 3.55):

$$\alpha(T) = [\exp[c(1 - T_r^d)]]^2 \quad \text{für} \quad T > T_c$$

mit  $d = 1 + \frac{m}{2}, c = 1 - \frac{1}{d}, m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2$  **Gl. 3.55**

Kubische Zustandsgleichungen sind in der Lage das Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten zu beschreiben und ermöglichen somit die Berechnung von VLE mit nur einem Modell. Des Weiteren ermöglichen sie die Beschreibung im überkritischen Bereich und benötigen, je nach verwendeter alpha-Funktion, nur drei Parameter,  $T_c$ ,  $p_c$  und  $\omega$ , für einen Reinstoff. Schwächen können bei der Wiedergabe des Dampfdruckes und bei den Dichten von Flüssigkeiten auftreten. Zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Beschreibung des Dampfdruckes werden komplexere alpha-Funktionen, wie die Gleichungen 3.54 – 3.55, verwendet und für die Berechnung von Flüssigkeitsdichten werden meist andere Korrelationen (siehe Abschnitt 3.3.3) angewendet. Ein weiterer Nachteil tritt bei der Beschreibung von Mischungen auf. Hierfür werden Mischungsregeln für die Parameter  $b$  und  $a$  benötigt. Das Kovolumen einer Mischung wird meistens über eine einfache lineare Mischungsregel (Gl. 3.56) berechnet:

$$b = \sum_i z_i b_i \quad \text{Gl. 3.56}$$

Hierbei ist  $z_i$  der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in der flüssigen oder gasförmigen Phase und  $b_i$  ist das Kovolumen der Komponente  $i$ . Für den Parameter  $a$  existieren eine Vielzahl von empirischen Mischungsregeln. Eine davon ist die Van-der-Waals-Mischungsregel (Gl. 3.57):

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{Gl. 3.57}$$

$a_i$  beziehungsweise  $a_j$  ist der Kohäsionsdruck der Komponenten  $i$  beziehungsweise  $j$ . Der binäre Parameter  $k_{ij}$  ist ein Interaktionsparameter, welcher durch die Anpassung an binäre VLE erhalten wird. Meistens ist der Parameter symmetrisch ( $k_{ij} = k_{ji}$ ) und er kann für die bessere Beschreibung eines großen Temperaturbereiches temperaturabhängig (Gl. 3.58) sein:

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad \text{Gl. 3.58}$$

Die Van-der-Waals-Mischungsregel (Gl. 3.57) gehört zur Kategorie der klassischen Mischungsregeln bei denen trotz der Anpassung von  $k_{ij}$  an binäre Daten große Abweichungen bei der Beschreibung von binären VLE auftreten können. Gerade die Wiedergabe von polaren

Systemen wie zum Beispiel Aceton / H<sub>2</sub>O ist nur mit einer geringen Genauigkeit möglich. Für solche Systeme eignen sich sogenannte  $g^E$ -Mischungsregeln [Dah-1990, Gme-2009]. Diese basieren auf der Kombination von  $g^E$ -Modellen mit cEOS. Der Parameter  $a$  der cEOS wird dabei so angepasst, dass die freie Exzess-Enthalpie, wenn sie über die cEOS berechnet wird, den gleichen Wert ergibt, wie wenn sie über das  $g^E$ -Modell berechnet wird (Gl. 3.59):

$$\frac{g^{E,cEOS}}{RT} = \frac{g^{E,\gamma}}{RT} \quad \text{für} \quad p = p^{ref} \quad \text{Gl. 3.59}$$

Die freie Exzess-Enthalpie einer cEOS ist jedoch im Gegensatz zum  $g^E$ -Modell druckabhängig, so dass ein Referenzdruck,  $p^{ref}$ , eingeführt werden muss, bei dem Gleichung 3.59 erfüllt ist. Die Herleitung von  $g^E$ -Mischungsregeln wird im Folgendem an Hand der *Huron-Vidal*-Mischungsregel für die PR-cEOS beschrieben. Der Realanteil der Helmholtz-Energie  $a^R$  wird durch Gleichung 3.60 beschrieben:

$$a^R = a - a^{id} = \int_{\infty}^V -p dv - \int_{\infty}^V -\frac{RT}{v} dv \quad \text{Gl. 3.60}$$

Für die PR-cEOS folgt:

$$a^R = RT \left[ \ln \left( \frac{v}{v-b} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left( \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right) \right] \quad \text{Gl. 3.61}$$

Mit der Einführung der dimensionslosen, inversen Packungsdichte  $u$ :

$$u = \frac{v}{b} \quad \text{Gl. 3.62}$$

in Gleichung 3.61 folgt:

$$a^R = RT \left[ \ln \left( \frac{u}{u-1} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left( \frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})} \right) \right] \quad \text{Gl. 3.63}$$

Die Exzess-Helmholtz-Energie  $a^E$  kann aus dem Realanteil über Gleichung 3.64 berechnet werden:

$$a^E = a^R - \sum_i x_i a_i^R \quad \text{Gl. 3.64}$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{a^E}{RT} = \ln \left( \frac{u}{u-1} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left( \frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})} \right) - \sum_i x_i \left[ \ln \left( \frac{u_i}{u_i-1} \right) - \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_iRT} \ln \left( \frac{u_i+(1+\sqrt{2})}{u_i+(1-\sqrt{2})} \right) \right] \quad \text{Gl. 3.65}$$

Durch die Annahme, dass die inverse Packungsdichte für die Mischung und die Reinstoffe konstant ist:

$$u = u_i = \frac{v^L}{b} = \frac{v_i^L}{b_i} \quad \text{Gl. 3.66}$$

kann Gleichung 3.65 zu:

$$\frac{a^E}{RT} = -\frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left(\frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})}\right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_iRT} \ln\left(\frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})}\right) \quad \text{Gl. 3.67}$$

vereinfacht werden. Gleichung 3.67 kann zu Gleichung 3.68 umgestellt werden:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_iRT} + \frac{a^E}{q_1RT} \quad \text{Gl. 3.68}$$

mit:

$$q_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})}\right) \quad \text{Gl. 3.69}$$

Aus der Exzess-Helmholtz-Energie kann die freie Exzess-Enthalpie über Gleichung 3.70 berechnet werden:

$$g^E = a^E + pv^E \quad \text{Gl. 3.70}$$

Für die Mischungsregel nach *Huron* und *Vidal* ist der Referenzdruck unendlich und daraus folgt die Annahme, dass das molare Volumen der Flüssigkeit  $v^L$  gleich dem Kovolumen  $b$  ist. Das führt dazu, dass die inverse Packungsdichte  $u$  eins und das Exzessvolumen  $v^E$  null wird:

$$v^L = b \quad \text{und} \quad v_i^L = b_i \quad (p^{ref} = \infty) \quad \text{Gl. 3.71}$$

$$v^E = 0 \quad (p^{ref} = \infty) \quad \text{Gl. 3.72}$$

Bei unendlichem Druck ist die Exzess-Helmholtz-Energie gleich der freien Exzess-Enthalpie und die *Huron Vidal*  $g^E$  Mischungsregel lautet:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_iRT} + \frac{g_\infty^E}{q_1RT} \quad (p^{ref} = \infty) \quad \text{Gl. 3.73}$$

Durch das Einführen der Abkürzungen  $\alpha = \frac{a}{bRT}$  und  $\alpha_i = \frac{a_i}{b_iRT}$  folgt:

$$q_1(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i) = \frac{g_\infty^E}{RT} \quad (p^{ref} = \infty) \quad \text{Gl. 3.74}$$

Der Parameter  $q_1$  hängt von der verwendeten cEOS und dem Referenzdruck ab und beträgt für die PR-Gleichung bei unendlichem Druck -0,62323. Das Kovolumen der Mischung  $b$  wird über die lineare Mischungsregel (Gl. 3.56) berechnet. Eine Übersicht über wichtige  $g^E$ -Mischungsregeln ist in Tabelle 3.2 gegeben [Gme-2012].

**Tabelle 3.2:** Wichtige  $g^E$ -Mischungsregeln [Gme-2012].

Mischungsregel	Referenzdruck	Parameter
<i>Huron und Vidal</i> (HV) $q_1(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i) = \frac{g_{\infty}^E}{RT}$	$p^{ref} = \infty$	$q_1 = -0,693$ (SRK) $q_1 = -0,623$ (PR)
<i>Holderbaum und Gmehling</i> (PSRK) $q_1(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right)$	$p^{ref} = 1 \text{ atm}$	$q_1 = -0,64663$ (SRK)
<i>Dahl und Michelsen</i> (MHV2) $q_1(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i) + q_2(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right)$	$p^{ref} = 0$	$q_1 = -0,47832$ (SRK) $q_2 = -0,00469$ (SRK) $q_1 = -0,477$ (PR) $q_2 = -0,002$ (PR)

*Wong und Sandler* (WS) haben eine Mischungsregel entwickelt, welche anstelle der freien Exzess-Enthalpie auf der Exzess-Helmholtz-Energie basiert. Sie machen die Annahmen, dass das Exzessvolumen bei niedrigen Drücken klein und somit der Unterschied zwischen der freien Exzess-Enthalpie und der Exzess-Helmholtz-Energie gering ist (Gl. 3.70) und dass die Exzess-Helmholtz-Energie nur eine geringe Druckabhängigkeit besitzt. Damit wird eine Extrapolation der freien Exzess-Enthalpie aus  $g^E$ -Modellen bei niedrigen Drücken zur Exzess-Helmholtz-Energie bei unendlichem Druck erhalten (Gl. 3.75):

$$g^E(p = \text{niedrig}) \approx a^E(p = \text{niedrig}) \approx a^E(p = \infty) \quad \text{Gl. 3.75}$$

Es ergibt sich ein Ansatz, welcher analog zu Gleichung 3.73 ist:

$$\text{WS:} \quad \frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{a_{\infty}^E}{q_1 RT} \quad (p^{ref} = \infty) \quad \text{Gl. 3.76}$$

$q_1$  besitzt den gleichen Wert wie in der HV-Mischungsregel (Tab. 3.2). Das Kovolumen der Mischung wird in diesem Fall über Gleichung 3.77 berechnet [Won-1992-1, Won-1992-2]:

$$\text{WS:} \quad b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{(b_i - \frac{a_i}{RT}) + (b_j - \frac{a_j}{RT})}{2} (1 - k_{ij})}{1 + \left(\frac{a_{\infty}^E}{RT}\right) - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right)} \quad \text{Gl. 3.77}$$

Die Fugazität kann aus einer cEOS über Gl. 3.78 berechnet werden:

$$\ln(\varphi_i) = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad \text{Gl. 3.78}$$

Für die SRK-Gleichung unter Verwendung der einfachen Mischungsregeln (Gl. 3.56 und 3.57) folgt [Gme-2012]:

$$\ln(\varphi_i) = -\ln\left(\frac{pv}{RT}\right) + \ln\left(\frac{v}{v-b}\right) + \frac{b_i}{v-b} - \frac{2\sum_i z_i \sqrt{a_i a_j} (1-k_{ij})}{RTb} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{b_i a}{RTb^2} \left[ \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) - \frac{b}{v+b} \right] \quad \text{Gl. 3.79}$$

Für die PR-Gleichung (Gl. 3.45) mit der WS-Mischungsregel (Gl. 3.76 und 3.77) folgt [Won-1992]:

$$\ln(\varphi_i) = -\ln\left(\frac{p(v-b)}{RT}\right) + \frac{1}{b} D \left( \frac{pv}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{a}{bRT} \right) \left[ \frac{1}{a} E - \frac{1}{b} D \right] \ln\left(\frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})}\right) \quad \text{Gl. 3.80}$$

$$D = \frac{1}{\left(1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{a_\infty^E}{q_1 RT}\right)} 2 \sum_j x_j \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij})$$

$$- \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij})}{\left(1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{a_\infty^E}{q_1 RT}\right)^2} \left(1 - \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln(\gamma_i)}{q_1}\right) \quad \text{Gl. 3.81}$$

$$E = RT \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{a_\infty^E}{q_1 RT} \right) D + RT \left( b \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln(\gamma_i)}{q_1} \right) \quad \text{Gl. 3.82}$$

Für die CH<sub>3</sub>OH-Synthese aus CO reichem Synthesegas haben *Heeres et al.* ein Modell zur simultanen Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes und des Phasengleichgewichtes bei 200 bar und im Bereich von 190 bis 280 °C entwickelt. Die Berechnung des Phasengleichgewichtes erfolgt mit der SRK-Gleichung (Gl. 3.44) unter Verwendung der alpha-Funktion von *Mathias* (Gl. 3.54 und 3.55) und der einfachen Mischungsregeln (Gl. 3.56 und 3.57). Sie haben die Interaktionsparameter ( $k_{ij}$ ) durch die Anpassung an experimentelle, binäre Daten bestimmt. Das Modell ist in der Lage ihre experimentell bestimmten Gleichgewichtsumsätze und -zusammensetzungen zu beschreiben [Ben-2012].

### 3.4. Modellierung von Dichten

Eine Möglichkeit zur Berechnung von Dichten sind kubische Zustandsgleichungen. Das über eine cEOS bestimmte Molvolumen kann über Gleichung 3.83 in eine molare Dichte beziehungsweise über Gleichung 3.84 unter Berücksichtigung der Molmasse  $M$  in eine massenbezogene Dichte umgerechnet werden:

$$\rho = \frac{1}{v} \quad \text{Gl. 3.83}$$

$$\rho = \frac{M}{v} \quad \text{Gl. 3.84}$$

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass zur Bestimmung des Molvolumens eine kubische Gleichung gelöst werden muss. Des Weiteren weisen cEOS große Abweichungen bei Dichten von Flüssigkeiten auf. Zur Berechnung von Flüssigkeitsdichte im Bereich von  $0,25 < T_r < 1$  ist in der Prozesssimulation die *COSTALD*-Methode (Gl. 3.85 – 3.87) weit verbreitet:

$$v^L = v^* V_R^{(0)} (1 - \omega V_R^{(1)}) \quad \text{Gl. 3.85}$$

$$V_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad \text{Gl. 3.86}$$

$$V_R^{(1)} = \frac{(e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3)}{T_r - 1,00001} \quad \text{Gl. 3.87}$$

Das charakteristische Volumen,  $v^*$ , ist ein anpassbarer Parameter. Falls keine experimentellen Daten vorhanden sind kann für  $v^*$  das kritische Volumen,  $v^c$ , verwendet werden. Die Koeffizienten des Modells sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

**Tabelle 3.3:** Koeffizienten des *COSTALD*-Modells [Han-1979].

Koeffizient	Wert	Koeffizient	Wert
$a$	-1,52816	$e$	-0,296123
$b$	1,43907	$f$	0,386914
$c$	-0,81446	$g$	-0,0427458
$d$	0,190454	$h$	-0,0480645

Zur Erweiterung des Modells auf Mischungen werden folgende Mischungsregeln (Gl. 3.88 – 3.91) angewendet [Han-1979]:

$$T_{c,m} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j V_{ij}^* T_{c,ij}}{V_m^*} \quad \text{Gl. 3.88}$$

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left[ \sum_i x_i V_i^* + 3 \left( \sum_i x_i V_i^{*2/3} \right) \left( \sum_i x_i V_i^{*1/3} \right) \right] \quad \text{Gl. 3.89}$$

$$V_{ij}^* T_{c,ij} = (V_i^* T_{c,i} V_j^* T_{c,j})^{1/2} \quad \text{Gl. 3.90}$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad \text{Gl. 3.91}$$



### 3.5. Literaturübersicht über die Gas-Flüssig-Gleichgewichte der relevanten Systeme

Aus den vier Komponenten  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ergeben sich sechs binäre, drei ternäre und ein quaternäres System. Zu den VLE der binären Systeme sind umfangreiche experimentelle Daten verfügbar. Die Tabelle 3.4 beinhaltet eine Auswahl von Publikationen mit den VLE der binären Systeme unter erhöhtem Druck.

**Tabelle 3.4:** Auswahl von Publikationen mit VLE-Daten der binären Systeme unter erhöhtem Druck mit umfassten Temperatur- und Druckbereichen.

System	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	Publikationen
$\text{H}_2/\text{CO}_2$	-53 – 17 24 – 30 5 – 17 5	9 – 1718 91 – 138 48 – 193 10 – 60	[Tsa-1981] [Ke-2001] [Bez-2002] [Zev-2007]
$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	23 – 140 41 – 203 5 – 35 -25 – 35	5 – 17 45 – 110 20 – 110 0 – 34	[Liu-1996] [Vic-2001] [Bez-2002] [Des-2005]
$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	5 – 50 217 – 303	3 – 20 42 – 155	[Pur-1996] [Mor-2001]
$\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	-30 – 25 40 50 – 204 25 – 100 18 – 40 5 – 35 40 – 239 -10 – 100	2 – 54 7 – 77 4 – 165 15 – 154 6 – 80 15 – 74 81 – 163 8 – 121	[Cha-1985] [Suz-1990] [Leu-1991] [Rei-1996] [Cha-1997] [Bez-2002] [Liu-2003] [Nai-2008]
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	110 – 350 80 – 198 15 – 40 132 – 340 5 – 20 50 – 80 5 – 45 50 – 103	100 – 1500 20 – 102 52 – 243 57 – 240 64 – 295 40 – 140 5 – 80 106 – 499	[Tak-1964] [Nlg-1989] [Kin-1992] [Fen-1996] [Ten-1997] [Bam-2000] [Ala-2004] [Qin-2008]
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	90 – 169 47 – 147 100 – 400	1 – 21 0 – 13 0 – 909	[Sen-1998] [Yok-2003] [Baz-2004]

Für die ternären Systeme, mit Ausnahme des Systems aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O, sind nur wenige experimentelle Daten publiziert. Eine Übersicht ist in der Tabelle 3.5 aufgeführt.

**Tabelle 3.5:** Übersicht über die Publikationen mit VLE-Daten der ternären Systeme mit umfassten Temperatur- und Druckbereichen.

System	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	Publikationen
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	5 – 25	20 – 200	[Bez-2004]
	40	88 – 218	[Xie-2005]
	40	25 – 90	[Lop-2008]
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1 – 9	14 – 91	[Sug-2005]
CO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	-30 – 25	2 – 54	[Cha-1985]
	32 – 40	70 – 120	[Yoo-1993]
	25 – 101	20 – 282	[Lee-1996]
	-27 – 16	1 – 44	[Jar-2004]
	70	119 – 200	[Lev-2004]
	41 – 122	1 – 97	[Xia-2004]
	28 – 61	1	[Sch-2012]

Zu dem quaternären Systems aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O wurden bisher keine experimentellen VLE-Daten publiziert. Für das quintäre System mit CO als weitere Komponente sind vereinzelte Daten durch die Taupunktmessungen von *Reymond et al.* [Rey-2017] (Kap. 3.1.2.) im Temperaturbereich von 183 – 327 °C bei den Drücken 200, 350 und 450 bar vorhanden.

---

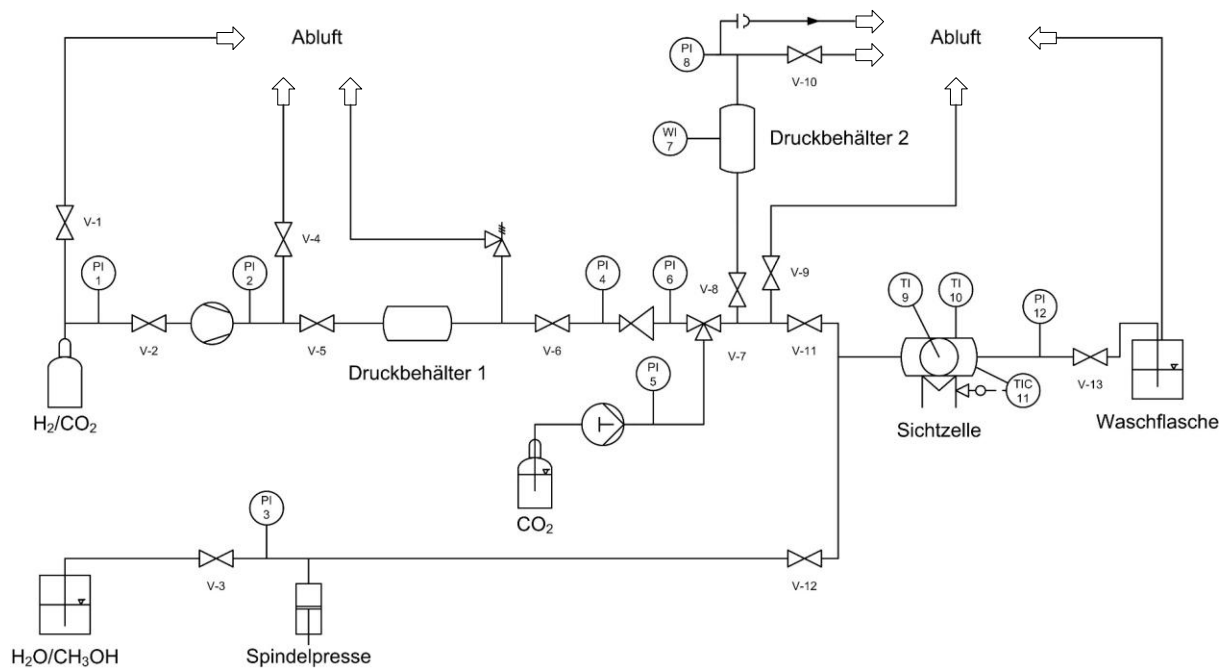
## 4. Experimenteller Teil

---

In dieser Arbeit werden die Phasenübergänge von Mischungen aus den flüssigen und gasförmigen Komponenten der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  bestimmt. Des Weiteren werden die Dichten dieser Mischungen untersucht. Hierfür wurde eine Sichtzellen-Apparatur aufgebaut und durch geeignete Referenzmessungen validiert. Der Aufbau und die Vorgehensweisen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 4.1. Aufbau der Sichtzellen-Apparatur

Die verwendete Anlage (Abb. 4.1) besteht aus einer hochdruck- und -temperaturbeständigen Sichtzelle, einer Spindelpresse (*HiP*, 62-6-10) und einem 300 mL Druckbehälter (*Fitok*, 6L-SC50-DN4-300) (Druckbehälter 2 in Abb. 4.1). Der Druckbehälter befindet sich auf einer Waage (*Satorius*, LC6201S) und wird für Messungen mit reinem  $\text{CO}_2$  über einer HPLC-Pumpe (*Knauer*, Preparative Pump 1800) und für Messungen mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Gemisch über einem Kompressor (*HD-tech Hochdrucktechnik*, GB-0031-4) befüllt. Die zylindrische Schichtzelle besteht aus Alloy 90 und besitzt zwei Saphirfenster (*Korth Kristalle GmbH*,  $d = 30$  mm,  $b = 16$  mm), die mit einer mehrschichtigen Dichtung aus Graphite und Edelstahlfolie (*SGL Carbon*, Sigraflex V10011Z3I) abgedichtet werden. Die Temperierung der Zelle erfolgt mit Hilfe von vier, gleichverteilten Heizpatronen (je 500 W). Die Temperatur wird mit drei Typ-K Thermoelementen ( $\pm 1,5$  °C) gemessen. Zwei befinden sich im Mantel und das dritte befindet sich in der Zelle und erfasst die Medientemperatur. Der Druck wird mit einem Drucksensor (*Kobold Messring GmbH*, SEN-3376,  $\pm 2$  bar) bestimmt. Die Durchmischung des Inhaltes wird durch einen Magnetrührer gewährleistet. Das System ist für Temperaturen bis 350 °C und Drücke bis 250 bar ausgelegt. Eine Webcam (*Logitech*, C920) wird zur Aufnahme von Bildern und Videos verwendet. Mit diesem System lassen sich Phasenuntersuchungen nach der synthetischen, visuellen Methode (Abb. 3.4) durchführen.



**Abbildung 4.1:** Fließbild der Versuchsanlage (Beschreibung siehe Text).

## 4.2. Validierung der Druck- und der Temperaturmessung

Zur Validierung der Druck- und Temperaturmessung wird die Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{O}$  gemessen und mit Literaturdaten verglichen. Hierzu wird die Sichtzelle über die Spindelpresse vollständig mit zweifach destilliertem, entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  gefüllt. Anschließend wird die Temperatur schrittweise erhöht. Bei  $105\text{ }^\circ\text{C}$  wird der Auslass kurzzeitig geöffnet, damit ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}$  verdampft und gasförmige Verunreinigungen aus dem System entfernt werden. Nach jeder Temperaturänderung werden mindestens 5 min gewartet, um eine homogene Temperaturverteilung innerhalb des Systems sicherzustellen.

## 4.3. Volumenbestimmung der Sichtzelle

Vor der Bestimmung des Zellenvolumens wird die Zelle bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durch eine fünffache Druckwechselspülung mit jeweils 30 bar  $\text{CO}_2$  gespült. Anschließend wird die Zelle auf Raumtemperatur abgekühlt und über den Druckbehälter mit verschiedenen Mengen an  $\text{CO}_2$  befüllt. Der Druck beträgt hierbei mindestens 75 bar, damit  $\text{CO}_2$  flüssig vorliegt. Das Volumen wird anhand der  $\text{CO}_2$ -Massen und der bekannten Dichten [Nis-2018] berechnet.

---

#### 4.4. Phasenuntersuchungen

Vor einer Phasenuntersuchung wird die Zelle wie in Abschnitt 4.3. beschrieben gespült. Für Messungen ohne  $\text{H}_2$  wird  $\text{CO}_2$  zum Spülen verwendet und für Messungen mit  $\text{H}_2$  wird ein Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  verwendet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird zuerst eine Mischung aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit Hilfe der Spindelpresse in die Zelle befördert. Anschließend wird über den Druckbehälter reines  $\text{CO}_2$  beziehungsweise eine Mischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  hinzugefügt. Die Temperatur wird schrittweise erhöht, bis die Phasengrenze verschwindet und eine einphasige Mischung erhalten wird. Zur Verifizierung der Temperatur und des Druckes des Phasenübergangs wird die Mischung abgekühlt bis sich ein Flüssigkeitstropfen beziehungsweise eine Gasblase bildet. Anschließend wird die Temperatur erhöht bis wieder nur eine Phase vorhanden ist. Dieser Vorgang wird mindestens dreimal für jedem Messpunkt wiederholt.

#### 4.5. Dichtemessungen

Für ausgewählte Zusammensetzungen schließt sich an die Phasenuntersuchung eine Dichtemessung an. Hierfür wird die Temperatur nach dem Erreichen des Phasenübergangs schrittweise weiter erhöht. Die Dichte wird aus der Masse der Mischung und dem zuvor bestimmten Volumen der Zelle berechnet.

---

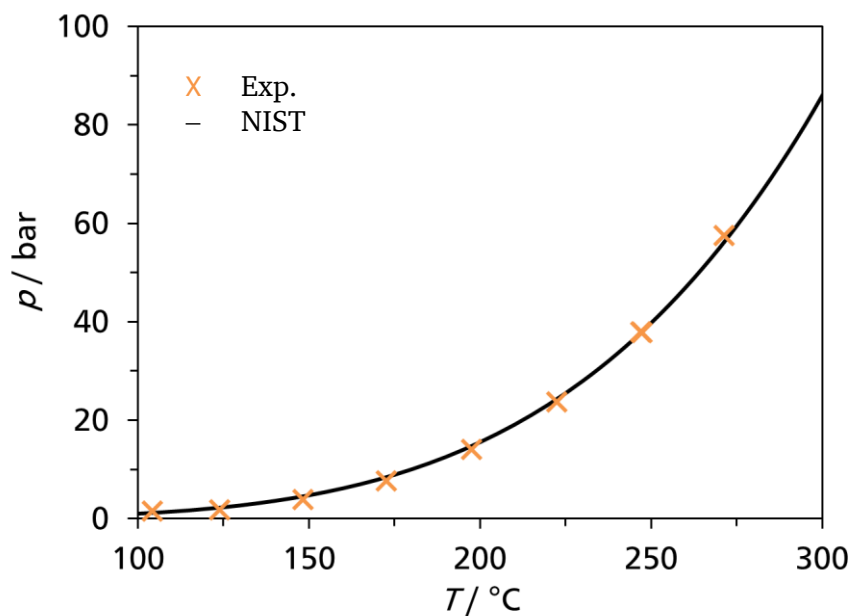
## 5. Ergebnisse

---

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die Validierung des Aufbaus eingegangen. Dem schließt sich die Bestimmung der Phasengrenzlinien für Systeme bestehend aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an. Im letzten Teil dieses Kapitels werden die gewonnen, experimentellen Daten durch geeignete Modelle beschrieben. Mit diesen Modellen wird der Einfluss des Phasenzerfalls auf den Umsatz und die Selektivität der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  untersucht und es wird auf Basis dieser Erkenntnisse ein Verfahrenskonzept entwickelt.

### 5.1. Validierung der Druck- und Temperaturmessung

Für die Durchführung von Phasenuntersuchungen sind die genauen Bestimmungen von Druck und Temperatur unerlässlich. Zur Überprüfung der verwendeten Messinstrumente eignet sich der Vergleich mit Daten eines bekannten Systems oder einer bekannten Komponente. Die simultane Überprüfung von Druck und Temperatur ermöglicht die sehr genau bekannte Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{O}$ . In der Abbildung 5.1 werden die experimentellen Werte mit den Werten der *National Institute of Standards and Technology* (NIST) Datenbank [Nis-2018] verglichen.



**Abbildung 5.1:** Vergleich der experimentell bestimmten Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{O}$  mit den Werten der NIST Datenbank [Nis-2018].

Die gemessenen Werte stimmen im gesamten Druck- und Temperaturbereich, im Rahmen der von den Herstellern angegebenen Genauigkeiten der Messgeräte ( $\pm 2$  bar,  $\pm 1,5$  °C), mit den Literaturwerten überein. Aus dem Vergleich kann gefolgert werden, dass die Phasenuntersuchungen mit den entsprechenden Genauigkeiten durchgeführt werden.

## 5.2. Volumenbestimmung der Sichtzelle

Die Kenntnis des Volumens der Sichtzelle ist für die Phasenuntersuchungen nicht notwendig, sie ermöglicht jedoch die Dichte der untersuchten Mischung, ein weiterer wichtiger Parameter bei der Prozessauslegung, zu bestimmen. Für die Volumenbestimmung der Sichtzelle ist CO<sub>2</sub> besser als H<sub>2</sub>O geeignet, da einfacher sichergestellt werden kann, dass das gesamte System geflutet ist. Bei der Verwendung von H<sub>2</sub>O können sich an nicht einsichtigen Stellen Gasblasen befinden, die das Ergebnis verfälschen.

In Tabelle 5.1 sind die zugegebenen Massen an CO<sub>2</sub>, die gemessenen Temperaturen und Drücke sowie die Dichten von CO<sub>2</sub> bei diesen Bedingungen, entnommen aus der NIST Datenbank [Nis-2018], aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** Zugegebene Massen CO<sub>2</sub>, Temperaturen, Drücke, Dichten bei den entsprechenden Bedingungen aus der NIST Datenbank [Nis-2018] und das berechnete Zellenvolumen.

$m_{\text{CO}_2} / \text{g}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	$\rho_{\text{CO}_2} / \text{kg m}^{-3}$ [Nis-2018]	$V_{\text{Zelle}} / \text{mL}$
5,19	26,5	79,6	756,59	6,86
5,52	26,4	100,3	806,14	6,85
5,40	26,3	90,4	787,60	6,86

Das Volumen der Zelle kann nach Gleichung 5.1 aus der Masse an CO<sub>2</sub> und der literaturbekannten Dichte berechnet werden:

$$V_{\text{Zelle}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Der Mittelwert des Volumens der Zelle beträgt  $6,86 \text{ mL} \pm 0,01 \text{ mL}$ .

### 5.3. Phasenuntersuchungen

Für die Phasenuntersuchung von vier Komponenten ergibt sich ein Parameterbereich mit fünf Dimensionen: Temperatur, Druck und drei Stoffmengenanteile (der vierte ist über Gleichung 5.2 durch die anderen drei festgelegt):

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{mit} \quad i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Zur Reduzierung des Parameterbereichs werden nur Zusammensetzungen entlang des Reaktionspfades, ausgehend von einem stöchiometrischen Verhältnisses von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  von drei zu eins (Gl. 3.8) und mit einer Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  von 100 % sowie einige Messungen mit einem erhöhten Wasseranteil, durchgeführt. Die Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Umsatzes,  $X$ , können über die Gleichungen 5.3 – 5.7 berechnet werden:

$$n_{\text{H}_2,X} = n_{\text{H}_2,0} \cdot (1 - X) \quad \text{mit} \quad n_{\text{H}_2,0} = 0,75 \quad \text{Gl. 5.3}$$

$$n_{\text{CO}_2,X} = n_{\text{CO}_2,0} \cdot (1 - X) \quad \text{mit} \quad n_{\text{CO}_2,0} = 0,25 \quad \text{Gl. 5.4}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH},X} = n_{\text{CH}_3\text{OH},0} + n_{\text{CO}_2,0} \cdot X \quad \text{mit} \quad n_{\text{CH}_3\text{OH},0} = 0 \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O},X} = n_{\text{CH}_3\text{OH},X} \cdot Rt \quad \text{Gl. 5.6}$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Der Parameter  $Rt$  in Gleichung 5.6 ist das Verhältnis der Stoffmengenanteile von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Gl. 5.8). Für die selektive  $\text{CH}_3\text{OH}$  Bildung besitzt  $Rt$  einen Wert von eins:

$$Rt = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Die Stoffmengenanteile der untersuchten Mischungen können nach Gleichung 5.7 aus den eingesetzten Stoffmengen berechnet werden. Das Volumen der  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung  $V_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}$  kann über die Anzahl der Umdrehungen der Spindelpresse  $U$  nach Gleichung 5.9 berechnet werden:

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = U \frac{30 \text{ mL}}{84} \quad \text{Gl. 5.9}$$

Der Quotient folgt aus dem Aufbau der Spindelpresse. Diese besitzt ein Volumen von 30 mL und einen Gang von 84 Umdrehungen. Mit der Dichte der Mischung in der flüssigen Vorlage  $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}$  ergibt sich die Masse der Mischung  $m_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}$  nach Gleichung 5.10:

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 5.10}$$



Die Stoffmengen an CH<sub>3</sub>OH (Gl. 5.12) und H<sub>2</sub>O (Gl. 5.13) können anschließend über den Parameter  $Rt$  und der Molmasse der Mischung  $M_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}$  (Gl. 5.11) berechnet werden:

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{R}{1+R}\right)M_{\text{H}_2\text{O}} + \left(1 - \frac{Rt}{1+Rt}\right)M_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}} \left(1 - \frac{Rt}{1+Rt}\right) \quad \text{Gl. 5.12}$$

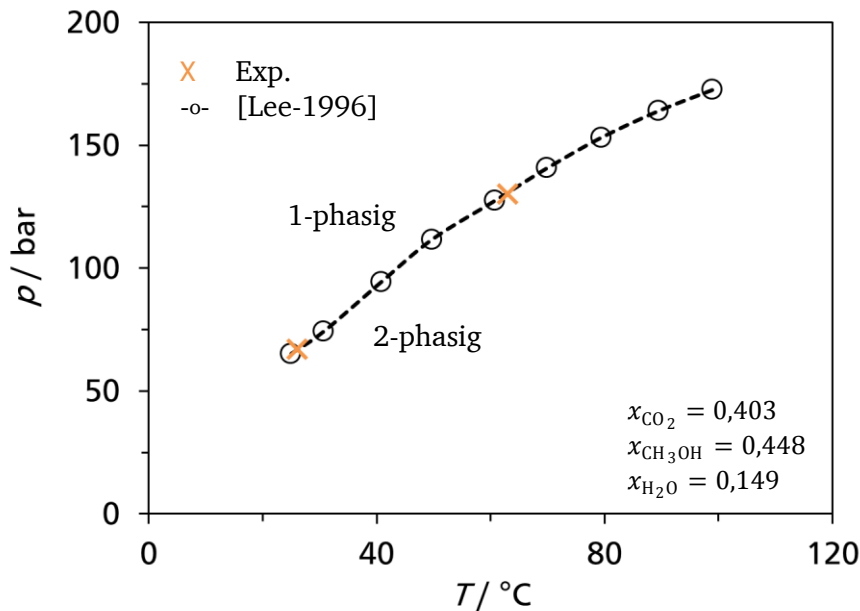
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{Rt}{1+Rt}\right) \quad \text{Gl. 5.13}$$

Die Stoffmengen von H<sub>2</sub> (Gl. 5.14) und CO<sub>2</sub> (Gl. 5.15) werden aus der Masse an H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>  $m_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ , dem Stoffmengenanteil von CO<sub>2</sub> im Druckbehälter  $x_{\text{CO}_2,Z}$  und den Molmassen berechnet.  $x_{\text{CO}_2,Z}$  ist für die Messungen ohne H<sub>2</sub> 1,00 und für die Messungen mit H<sub>2</sub> 0,25:

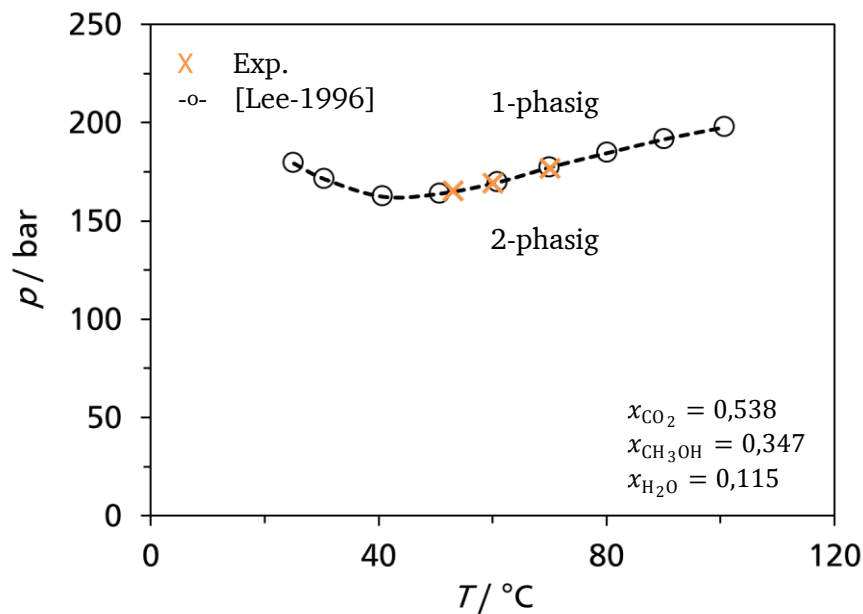
$$n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2/\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2,Z}M_{\text{CO}_2} + (1-x_{\text{CO}_2,Z})M_{\text{H}_2}} (1 - x_{\text{CO}_2,Z}) \quad \text{Gl. 5.14}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{H}_2/\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2,Z}M_{\text{CO}_2} + (1-x_{\text{CO}_2,Z})M_{\text{H}_2}} x_{\text{CO}_2,Z} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Phasenuntersuchung werden zwei ternäre Mischungen aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O untersucht und mit den Daten von Lee *et al.* [Lee-1996] verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Vergleich der experimentell bestimmten Phasenübergänge einer ternären Mischung aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit den Daten von Lee *et al.* [Lee-1996].



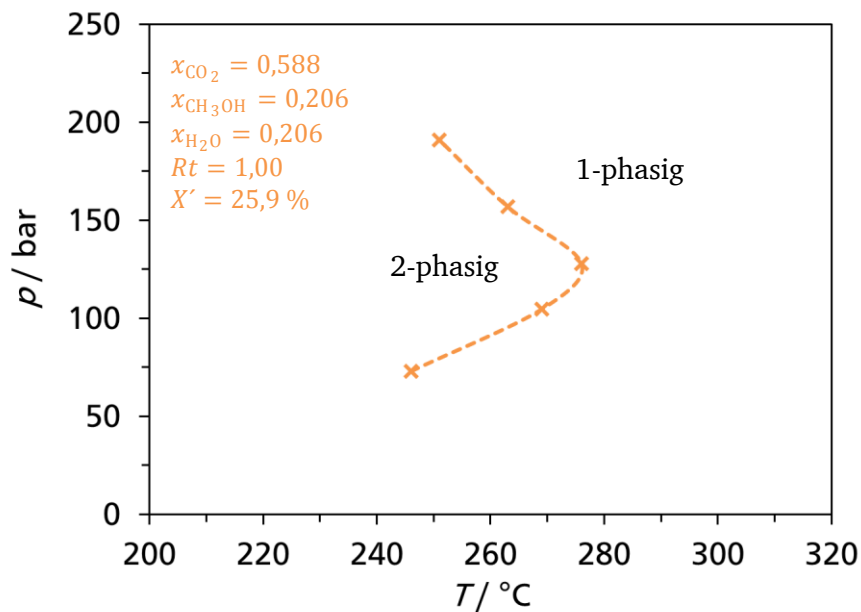
**Abbildung 5.3:** Vergleich der experimentell bestimmten Phasenübergänge einer ternären Mischung aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit den Daten von Lee et al. [Lee-1996].

Der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Phasenübergängen und den Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse zeigen, dass neben der Temperatur- und Druckmessung, auch die Zusammensetzungen der Mischungen mit einer entsprechenden Genauigkeit eingestellt werden können. Der vorgestellte Aufbau eignet sich somit zur Untersuchung von Phasengleichgewichten von Mischungen aus gasförmigen und flüssigen Komponenten mit einer hohen Genauigkeit durchzuführen.

### 5.3.1. Mischungen aus $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{H}_2\text{O}$

Die Zusammensetzungen für die Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden nach den Gleichungen 5.4 – 5.7 berechnet. Diese Mischungen werden auf einen pseudo-Umsatz  $X'$  bezogen, bei dem die  $\text{H}_2$  Stoffmenge null ist. Der Vorteil bei dieser Variante ist, dass die Verhältnisse der Stoffmengenanteile von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zueinander den gleichen Wert besitzen, wenn der pseudo-Umsatz gleich dem Umsatz ist und somit ein Vergleich der Ergebnisse mit und ohne  $\text{H}_2$  möglich ist.

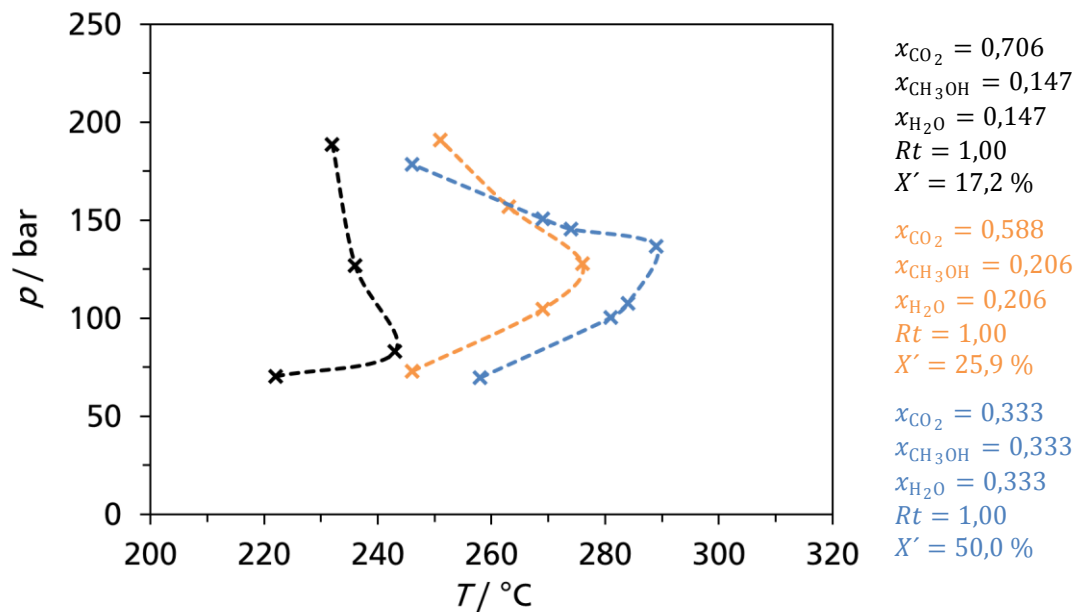
In der Abbildung 5.4 ist die Phasengrenzlinie für eine Mischung mit einer Zusammensetzung, die einem pseudo-Umsatz von 25,9 % mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$   $R$  von eins entspricht, dargestellt.



**Abbildung 5.4:** Experimentell bestimmte Phasengrenzlinie für eine Mischung aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $X' = 25,9 \%$  und  $Rt = 1,00$ .

Die Phasengrenzlinie in Abbildung 5.4 unterteilt den ein- vom zweiphasigen Bereich. Die Werte mit dem niedrigsten und dem höchsten Druck sind keine Endpunkte der Phasengrenzlinie, sondern lediglich die Messwerte mit den niedrigsten Temperaturen. Die Phasengrenzlinie durchläuft ein Maximum in der Temperatur, oberhalb derer nur eine homogene Phase existiert. Die höchste gemessene Temperatur beträgt  $276,3^\circ\text{C}$  bei  $127,9\text{ bar}$ . Bei niedrigeren Temperaturen liegt, abhängig vom Druck, ein einphasiges oder zweiphasiges Gemisch vor.

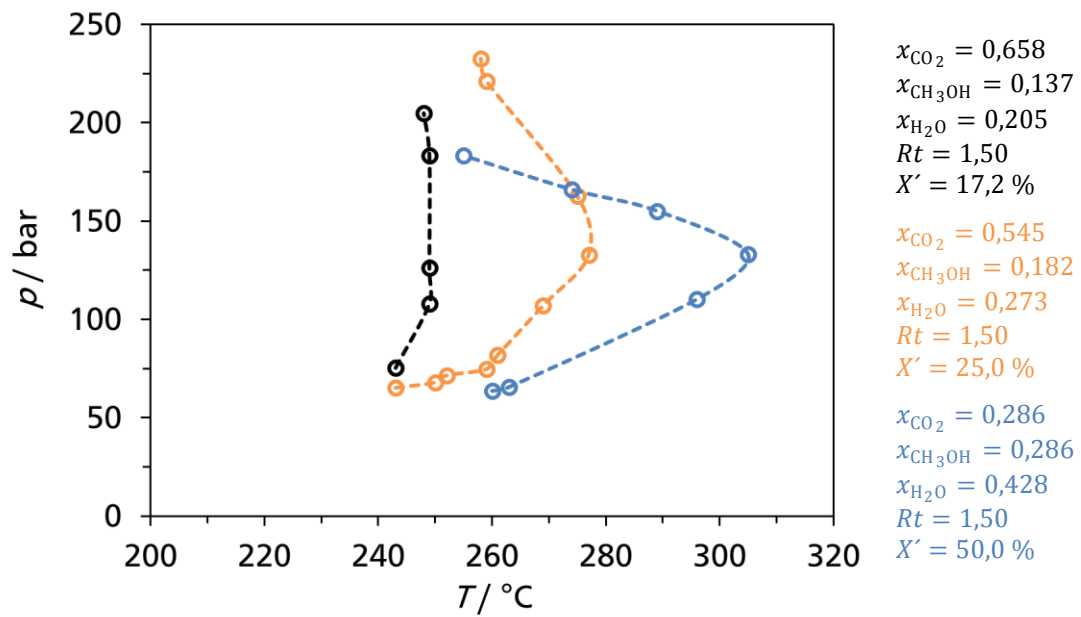
Ein Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen mit pseudo-Umsätzen von  $17,2$ ,  $25,9$  und  $50,0 \%$  ist in Abbildung 5.5 gezeigt.



**Abbildung 5.5:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $X' = 17,2, 25,9$  und  $50,0 \%$  und  $Rt = 1,00$ .

Im Allgemeinen finden die Phasenübergänge mit steigendem pseudo-Umsatz beziehungsweise sinkendem  $\text{CO}_2$ -Anteil, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden, bei höheren Temperaturen statt. Die Zunahme der Temperatur resultiert aus dem steigendem Anteil der flüssigen Komponenten,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , und dem sinkenden Anteil des Gases,  $\text{CO}_2$ . Die Bezeichnungen Gas und Flüssig beziehen sich hierbei auf den jeweiligen Zustand des Stoffes bei Standardbedingungen ( $25,0^\circ\text{C}$  und  $1,0\text{ bar}$ ). Des Weiteren durchlaufen die Phasengrenzlinien bei allen hier gezeigten pseudo-Umsätzen ein Temperaturmaximum. Die Werte betragen bei  $17,2 \%$   $243,1^\circ\text{C}$  und  $83,0\text{ bar}$  und bei  $50,0 \%$   $289,2^\circ\text{C}$  und  $136,9\text{ bar}$ . Weshalb sich die Phasengrenzlinien mit den pseudo-Umsätzen von  $25,9$  und  $50 \%$  schneiden, kann durch die durchgeführten Messungen nicht eindeutig erklärt werden. Eine mögliche Erklärung ist die attraktive Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Durch das höhere Verhältnis von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CO}_2$  kompensiert diese attraktive Wechselwirkung, bei dem pseudo-Umsatz von  $50,0 \%$ , den geringeren Gasanteil und oberhalb von circa  $160\text{ bar}$  ist der Effekt so stark, dass der einphasige Zustand bei einem geringeren Druck erreicht wird. Das System ist jedoch schwierig einzuschätzen, da drei Stoffe beteiligt sind.

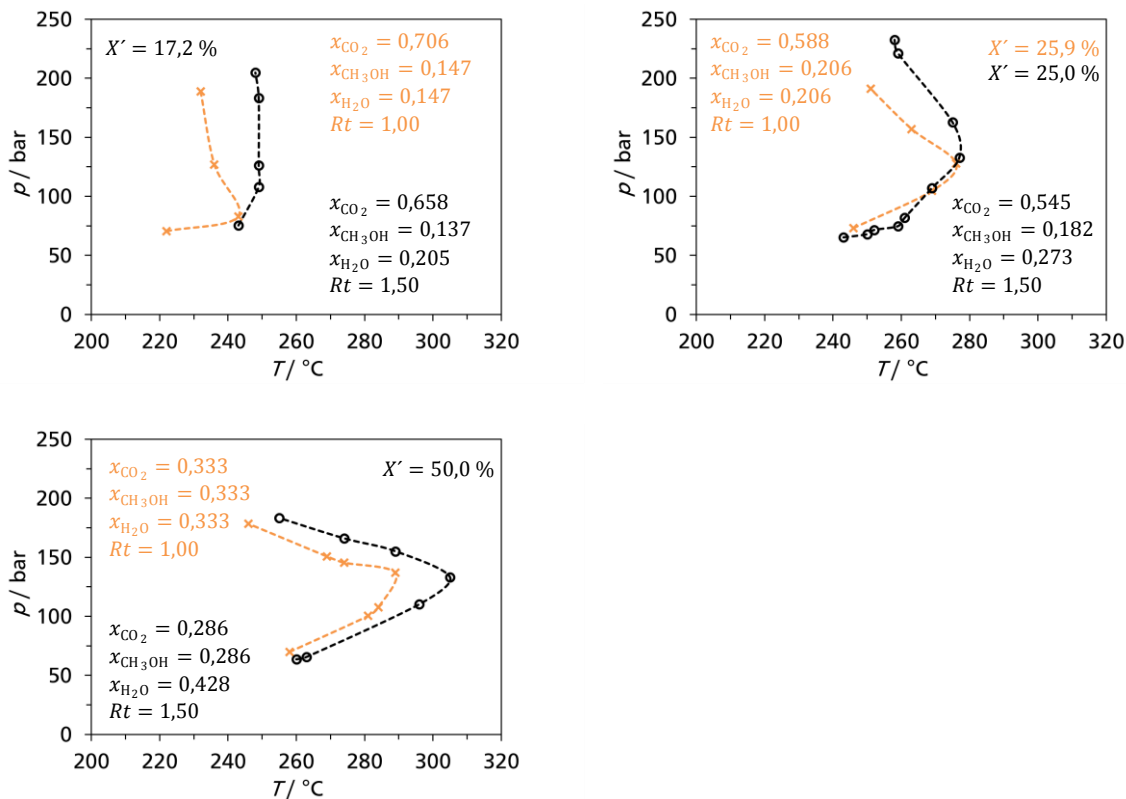
In der Abbildung 5.6 sind die Phasengrenzlinien mit einem erhöhten Wasseranteil,  $Rt = 1,50$ , für die pseudo-Umsätze  $17,2, 25,0$  und  $50,0 \%$  aufgetragen.



**Abbildung 5.6:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $X' = 17,2, 25,0$  und  $50,0 \%$  und  $Rt = 1,50$ .

Die Verläufe der Phasengrenzlinien zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die Kurven mit  $Rt = 1,00$ . Die Temperaturmaxima der Grenzlinien steigen leicht an und es werden für  $17,2 \%$   $249,3^\circ\text{C}$  und  $126,1 \text{ bar}$ , für  $25,0 \%$   $277,2^\circ\text{C}$  und  $132,7 \text{ bar}$  und für  $50,0 \%$   $305,2^\circ\text{C}$  und  $133,0 \text{ bar}$  erhalten.

Der Vergleich zwischen den Messungen mit  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

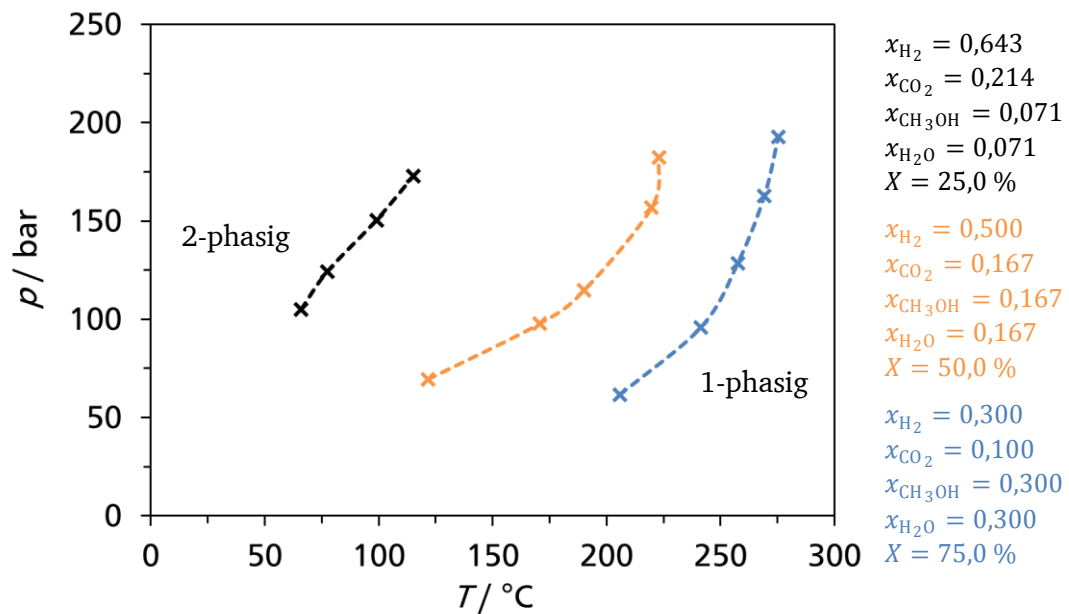


**Abbildung 5.7:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen mit  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  bei  $X' = 17, 25$  und  $50\%$ .

Mit steigendem Wasseranteil (steigendem  $Rt$ -Wert) verschiebt sich die Phasengrenzlinie, wenn sie bei gleichen Drücken betrachtet wird, zu höheren Temperaturen. Der Wasseranteil hat einen ähnlichen Einfluss wie der pseudo-Umsatz. Das ist auch wieder darauf zurückzuführen, dass der Anteil des Gases CO<sub>2</sub> abnimmt und der Anteil der flüssigen Komponente H<sub>2</sub>O zunimmt. Dieser Einfluss hängt vom Druck ab. Ob zusätzlich eine Abhängigkeit vom pseudo-Umsatz vorhanden ist, lässt sich anhand der Daten nicht feststellen. Die Temperaturzunahme ist bei den Werten mit einem pseudo-Umsatz von  $25\%$  nur gering, da hier die Zusammensetzung der Messreihe mit  $Rt = 1,00$  einem leicht höheren pseudo-Umsatz von  $25,9\%$  entspricht. Somit sind diese Werte, durch die zuvor diskutierte Abhängigkeit vom pseudo-Umsatz, zu höheren Temperaturen verschoben als die Vergleichswerte mit  $X' = 25,0\%$ .

### 5.3.2. Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O

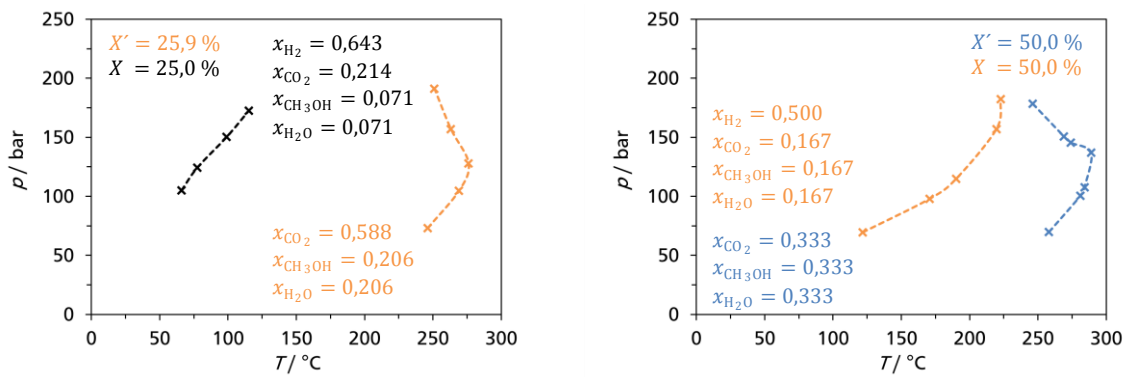
Einen Überblick über die Abhängigkeit der Phasengrenzlinie, bei der selektiven CH<sub>3</sub>OH Synthese aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, vom Umsatz ist in Abbildung 5.8 dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $X = 25,0$ ,  $50,0$  und  $75,0 \%$  und  $R_t = 1,00$ .

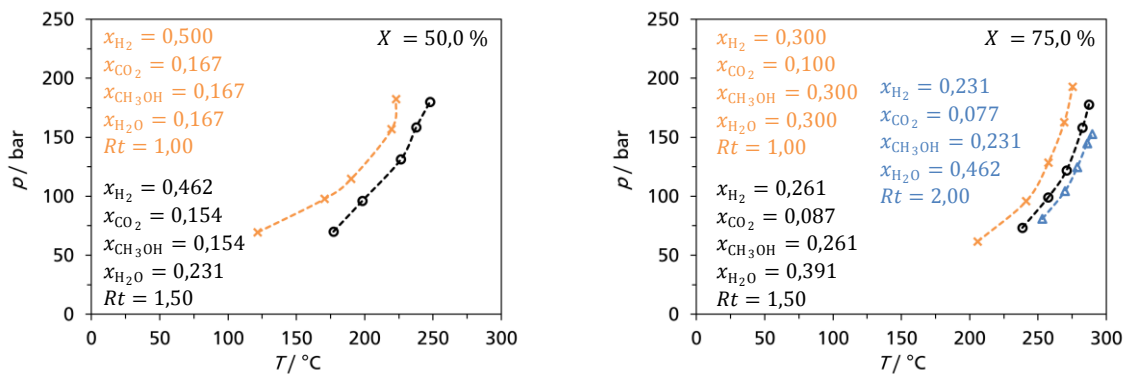
Mit steigendem Umsatz nimmt die Temperatur der Phasenübergänge zu, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden. Die starke Umsatzabhängigkeit ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem Umsatz der Anteil der flüssigen Komponenten  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zunimmt während der Anteil der Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  abnimmt. Der Effekt fällt im Vergleich mit den Messungen ohne  $\text{H}_2$  stärker aus, da auf Grund der Stöchiometrie der Reaktion (Gl. 3.8) der  $\text{H}_2$ -Anteil stärker vom Umsatz abhängt. Im untersuchten Bereich durchlaufen alle Phasengrenzlinien, im Gegensatz zu den Ergebnissen ohne  $\text{H}_2$ , kein Maximum in der Temperatur.

Der Vergleich der Messungen mit und ohne  $\text{H}_2$  (Abb. 5.9) zeigt, dass  $\text{H}_2$  erwartungsgemäß die Phasengrenzlinie zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dieser Effekt ist bei niedrigen Umsätzen stärker ausgeprägt, da der  $\text{H}_2$ -Anteil mit steigendem Umsatz abnimmt.



**Abbildung 5.9:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen mit und ohne  $H_2$  bei  $X = X' = 25$  und  $50$  % mit  $Rt = 1,00$ .

In Abbildung 5.10 sind die Phasengrenzlinien der Messungen bei einem Umsatz von  $50$  % mit  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  und bei einem Umsatz von  $75$  % mit  $Rt = 1,00$ ,  $1,50$  und  $2,00$  gezeigt.



**Abbildung 5.10:** Vergleich der Phasengrenzlinien von Mischungen bei  $X = 50,0$  % mit  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  und bei  $X = 75,0$  % mit  $Rt = 1,00$ ,  $1,50$  und  $2,00$ .

Die Erhöhung des Wasseranteils beziehungsweise des Parameters  $Rt$  führt, analog den Messungen ohne  $H_2$ , zu einer höheren Temperatur der Phasenübergänge, wenn der Vergleich bei den gleichen Drücken durchgeführt wird. Bei  $75$  % Umsatz besitzen die Phasengrenzlinien bei allen  $Rt$ -Werten circa die gleiche Druckabhängigkeit. Die Zunahme der Temperatur zwischen den Phasengrenzlinien bei  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  beträgt etwa  $15$  K und zwischen  $Rt = 1,00$  und  $2,00$  etwa  $23$  K. Die Phasengrenzlinien bei  $50$  % Umsatz mit  $Rt = 1,00$  und  $1,50$  weisen eine unterschiedliche Druckabhängigkeit auf, wodurch auch die Temperaturzunahme druckabhängig ist.

Bei der  $CH_3OH$  Synthese aus  $H_2$  und  $CO_2$  kann der  $Rt$ -Wert durch die RWGS-Reaktion (Gl. 3.9) bei der  $H_2O$  und  $CO$  gebildet werden steigen und Werte über eins annehmen. Die Messungen mit  $Rt$ -Werten über eins geben einen Eindruck wie sich eine niedrigere  $CH_3OH$ -Selektivität auf die Phasengrenzlinie auswirkt. Um den exakten Einfluss der Selektivität



---

beurteilen zu können, müssen weitere Messungen mit CO als zusätzliche Komponente durchgeführt werden. CO wird als weitere gasförmige Komponente einen ähnlichen Einfluss wie H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> besitzen und die Phasengrenzlinie zu tieferen Temperaturen verschieben. In der Summe sollte sich die Phasengrenzlinie durch eine sinkende Selektivität zu CH<sub>3</sub>OH zu höheren Temperaturen verschieben, wenn die RWGS-Reaktion die einzige Nebenreaktion ist, da hierbei ein H<sub>2</sub>- mit einem CO<sub>2</sub>-Molekül reagiert und je ein CO- und ein H<sub>2</sub>O-Molekül gebildet werden. Insgesamt werden aus zwei gasförmigen Komponenten eine gasförmige und eine flüssige Komponente gebildet.

Aus den Messungen geht hervor, dass das Auftreten eines Phasenzerfalls während der Reaktion stark von den Parametern Temperatur, Druck, Umsatz und Selektivität abhängt. Für die Auslegung eines Prozesses welcher unter Ausnutzung eines Phasenzerfalls durchgeführt werden soll muss speziell beim Umsatz darauf geachtet werden dass der chemische Gleichgewichtsumsatz bei den gewählten Bedingungen (Temperatur und Druck) höher ist als der Umsatz welcher bei diesen Bedingungen für das Auftreten einer zweiten Phase notwendig ist. Der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsumsatz und dem Phasenzerfall in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck wird im Detail in Kapitel 5.4.2. diskutiert.

## **5.4. Modellierung**

In diesem Kapitel werden die Modellierungen der Phasengleichgewichte und der Dichten der quaternären Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O vorgestellt. Zunächst wird die Beschreibung der experimentell bestimmten Phasengleichgewichte mit bereits existierenden Modellen untersucht. Im Anschluss wird schrittweise die Entwicklung eines neuen Modells beschrieben. Das neue Modell wird zur Untersuchung von Einflussfaktoren auf den Phasenzerfall während der Reaktion und zur Ausarbeitung eines Verfahrensvorschlags genutzt. Zuletzt wird die Beschreibung der Dichte thematisiert.

### **5.4.1. Modellierung der Phasengleichgewichte**

Die Modellierung der Phasengleichgewichte erfolgt nach dem  $\varphi$ - $\varphi$ -Ansatz (Gl. 3.18) unter Anwendung von kubischen Zustandsgleichungen (Kap. 3.3.2.). Die Berechnungen werden mit dem Programm Aspen Plus V8.6 durchgeführt. Als Datengrundlage werden die experimentell bestimmten Phasenübergänge aller Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O (X: 25 – 75 %, Rt: 1,00 – 2,00) genutzt. Die Phasenübergänge der jeweiligen Modelle werden ermittelt, indem die Zusammensetzung der Mischung und die Temperatur des Phasenübergangs

---

vorgegeben werden und der Druck im Bereich von 1 bis 350 bar in 1 bar Schritten variiert wird.

Die Berechnung von Gas-Flüssig-Phasengleichgewichten, bei denen die Temperatur, der Druck und die gesamte Zusammensetzung gegeben sind, ist ein iterativer Prozess. Im ersten Schritte werden die  $K$ -Faktoren (Gl. 5.16) geschätzt:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad \text{Gl. 5.16}$$

Im nächsten Schritt werden die Zusammensetzungen in der gasförmigen und flüssigen Phase geschätzt. Eine Möglichkeit hierfür ist das numerische Lösen der Rachford-Rice-Gleichung (Gl. 5.17) [Li-2012]:

$$F(x_{\text{vap}}) = \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i-1)}{1+x_{\text{vap}}(K_i-1)} = 0 \quad \text{Gl. 5.17}$$

Hierbei steht  $x_{\text{vap}}$  für den molaren Anteil der Gasphase. Anschließend werden die Fugazitätskoeffizienten schrittweise über die kubische Zustandgleichung berechnet. Im letzten Schritt wird überprüft ob das Phasengleichgewicht erreicht ist. Im Gleichgewicht muss die Summe der Stoffmengenanteile der Gasphase eins sein (Gl. 5.18):

$$S = \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i \quad \text{Gl. 5.18}$$

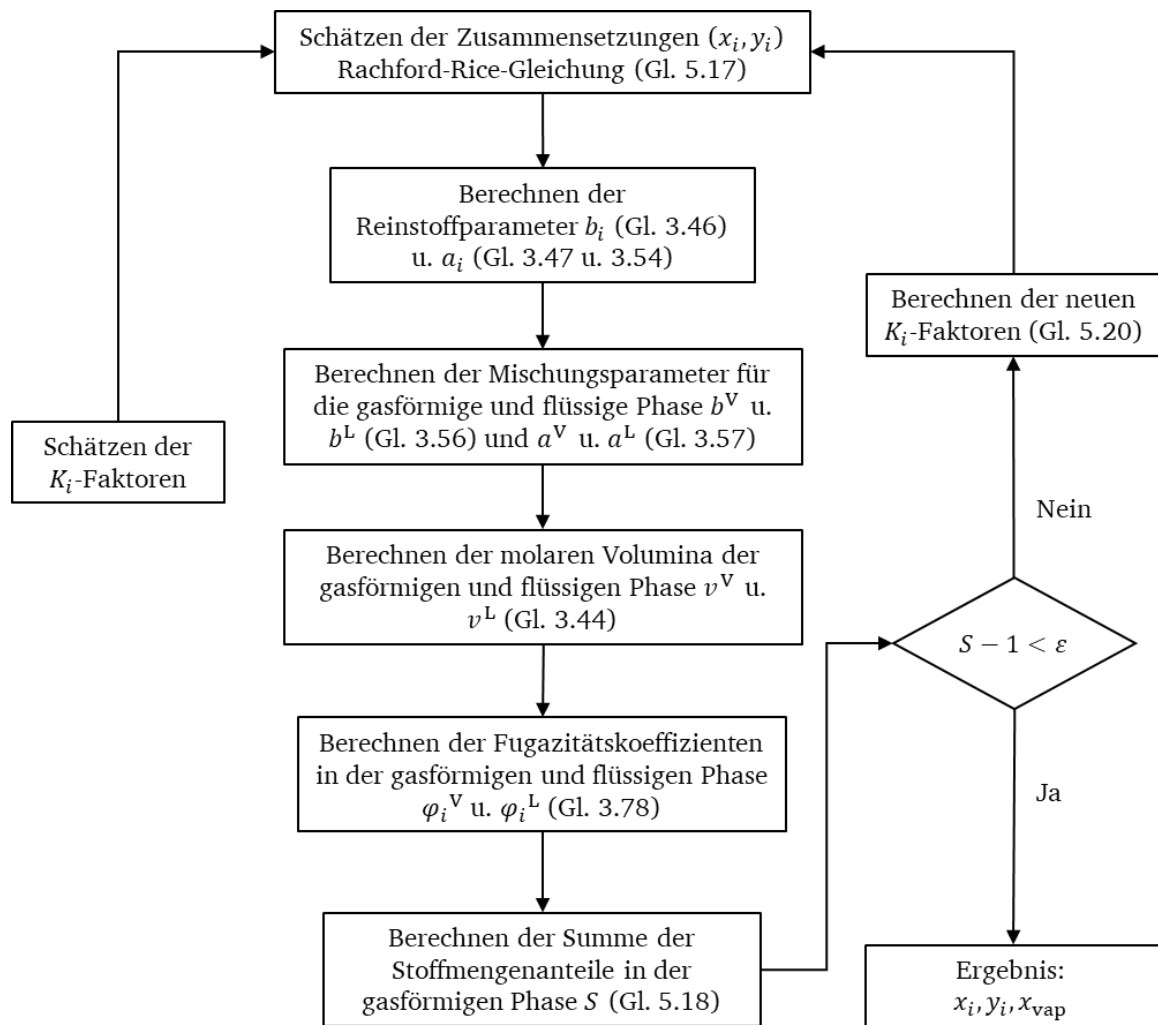
Als Abbruchkriterium wird eine tolerierte Abweichung  $\varepsilon$  von zum Beispiel  $10^{-5}$  definiert (Gl. 5.19):

$$S - 1 < \varepsilon \quad \text{Gl. 5.19}$$

Ist die Abweichung größer werden über Gleichung 5.20 neue  $K$ -Faktoren berechnet und die Berechnungen werden erneut durchgeführt:

$$K_{i,\text{neu}} = \frac{K_{i,\text{alt}}}{S} \quad \text{Gl. 5.20}$$

Ein Ablaufschema der Berechnungen ist für die SRK-Gleichung mit den einfachen Mischungsregeln in Abbildung 5.11 dargestellt.



**Abbildung 5.11:** Ablaufschema zur Berechnung von Gas-Flüssig-Phasengleichgewichten.

Van Bennekom *et al.* haben die SRK-Gleichung (Gl. 3.44) mit der alpha-Funktion von Mathias (Gl. 3.54 und Gl. 3.55) und den einfachen Mischungsregeln (Gl. 3.56 und Gl. 3.57) zur Modellierung ihrer experimentellen Gleichgewichtsumsätze und –zusammensetzungen genutzt. Sie haben bei 200 bar im Bereich von 190 – 280 °C mit CO-reichen Synthesegasen ( $\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}} = 7,0$  und 2,7) gearbeitet. Die binären Interaktionsparameter  $k_{ij}$  haben sie durch die Anpassung an die Daten von binären VLE bestimmt [Ben-2012]. Diese sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

**Tabelle 5.2:** Binäre Interaktionsparameter  $k_{ij}$  für die SRK-Gleichung von [Ben-2012].

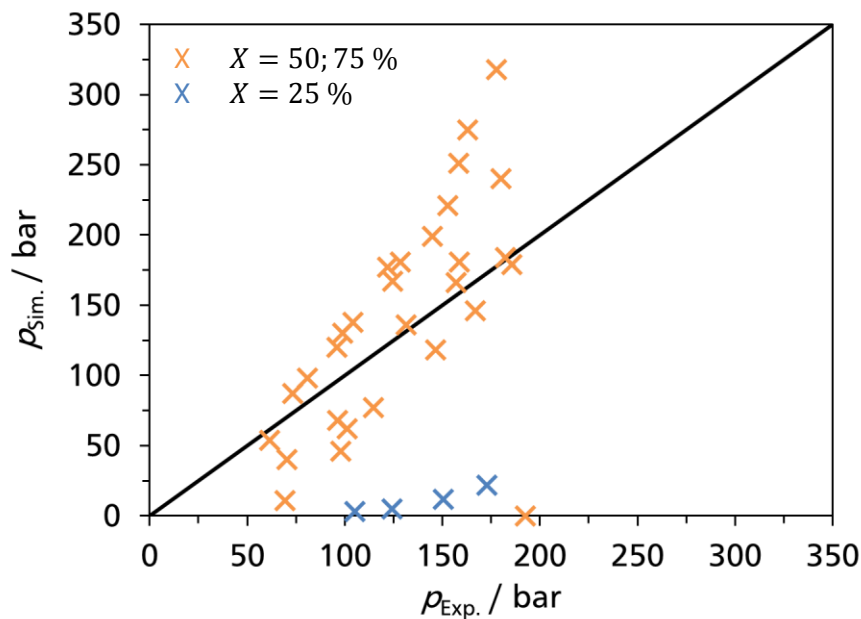
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CO
H <sub>2</sub>	-	0,1164	-0,125	-0,745	-0,0007
CO <sub>2</sub>	0,1164	-	0,10	0,30	0,1164
CH <sub>3</sub> OH	-0,125	0,10	-	-0,075	-0,37
H <sub>2</sub> O	-0,745	0,30	-0,075	-	-0,474
CO	-0,0007	0,1164	-0,37	-0,474	-

Die kritischen Daten und die azentrischen Faktoren werden aus der in Aspen Plus V8.6 eingebauten Datenbank *PURE32* [Asp-V86] und die Parameter  $\eta$  der *Mathias*-alpha-Funktion aus [Mat-1983] übernommen und sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

**Tabelle 5.3:** Kritische Daten, azentrische Faktoren und Parameter  $\eta$  der *Mathias*-alpha-Funktion für die Stoffe der CH<sub>3</sub>OH-Synthese [Asp-V86][Mat-1983].

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CO
$T_c / ^\circ\text{C}$	-239,96	31,06	239,35	373,95	-140,23
$p_c / \text{bar}$	13,13	73,83	80,84	220,64	34,99
$\omega$	-0,216	0,224	0,566	0,345	0,048
$\eta$	0	0	0,2359	0,1277	0

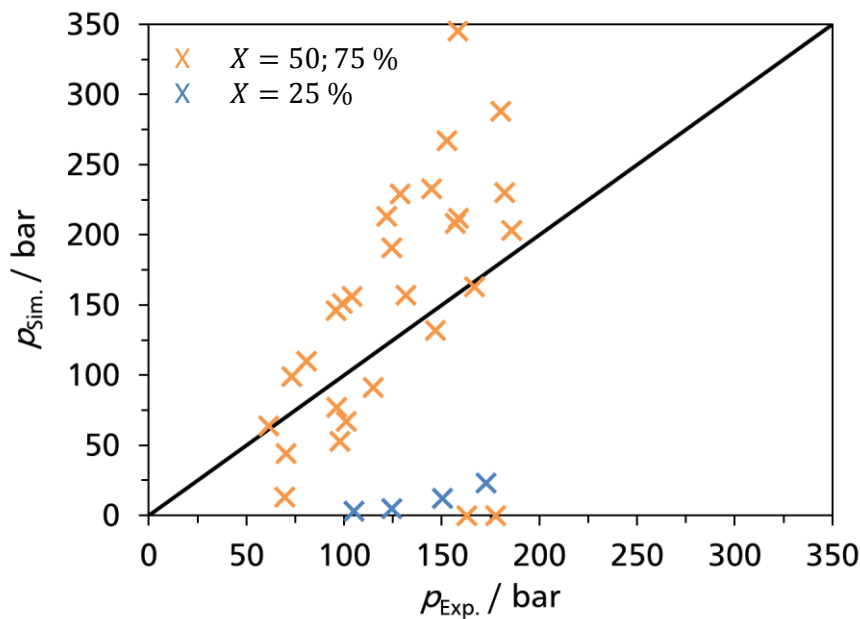
Mit diesen Parametern werden die Drücke der Phasenübergänge nach der zuvor beschriebenen Methode ermittelt. Zum Vergleich des Modells mit den experimentellen Daten wird ein Paritätsplot erstellt, bei dem die experimentell bestimmten Drücke gegen die des Modells aufgetragen werden. Der Paritätsplot für das Modell von *van Bennekom et al.* [Ben-2012] ist in Abbildung 5.12 dargestellt.



**Abbildung 5.12:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und denen des Modells von *van Bennekom et al.* [Ben-2012].

Das Modell weist im Allgemeinen große Abweichungen von den experimentellen Daten auf und nur einzelne Datenpunkte werden gut beschrieben. Darüber hinaus zeigen alle Datenpunkte mit einem Umsatz von 25 % eine große, systematische Abweichung. Die Datenreihen mit 50 und 75 % Umsatz zeigen keine systematische Abweichung, sondern besitzen sowohl negative, wie auch positive Abweichungen von den experimentellen Werten. Für den Wert bei circa 190 bar | 0 bar berechnet das Modell im betrachteten Druckbereich, 1 - 350 bar, keinen Phasenübergang.

Aufgrund der großen Abweichungen zwischen dem Modell von *van Bennekom et al.* und den experimentellen Daten wird ein neues Modell entwickelt. Als Grundlage hierfür wird ebenfalls die SRK-Gleichung mit der alpha-Funktion von *Mathias* und den einfachen Mischungsregeln verwendet. In einem ersten Schritt wird die Beschreibung der experimentellen Daten ohne jegliche binären Interaktionsparameter, dass heißt alle  $k_{ij}$ -Werte sind null, überprüft. Für die Parameter der Reinstoffe werden die Daten aus Tabelle 5.3 verwendet. Dieses Modell wird im Folgenden als *SRK-ohne- $k_{ij}$*  bezeichnet.



**Abbildung 5.13:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und denen des Modells *SRK-ohne- $k_{ij}$* .

Der Paritätsplot (Abb. 5.13) dieses Modells ähnelt dem des Modells aus [Ben-2012]. Die Daten bei 25 % Umsatz zeigen wieder die systematische Abweichung, zwei Datenpunkte weisen in dem Druckbereich keinen Phasenzерfall auf und das Modell zeigt große Abweichungen zu den experimentellen Daten. Die Abweichungen sind bei diesem Modell etwas größer, als bei dem Modell von *van Bennekom et al.* [Ben-2012]. Die großen Abweichungen resultieren daraus, dass die binären Interaktionsparameter null sind und somit das Modell keine Wechselwirkungen zwischen den Stoffen berücksichtigt. Zur Verbesserung des Modells müssen die Interaktionsparameter an die experimentellen Daten angepasst werden.

Die experimentellen Daten können für die Anpassung der binären Interaktionsparameter nicht direkt verwendet werden, da hierfür Datensätze von VLE benötigt werden. Ein solcher Datensatz umfasst die Parameter Temperatur, Druck, Stoffmengenanteile in der flüssigen Phase und Stoffmengenanteile in der gasförmigen Phase, für eine Gesamtzusammensetzung, zum Beispiel für alle Messwerte mit einem Umsatz von 75 % und  $Rt = 1,00$ . Bei der verwendeten Messmethode handelt es sich um eine synthetische, visuelle Methode, die sich gut für die Bestimmung von Phasenübergängen eignet aber keine Informationen über die Zusammensetzungen im zweiphasigen Bereich liefert. Für die Generierung von VLE-Datensätzen aus den experimentellen Daten wird das Modell von *van Bennekom et al.* [Ben-2012] verwendet. Damit der Fehler zwischen den realen, experimentellen Daten und den

virtuell generierten Daten möglichst gering ist, werden die Zusammensetzungen im zweiphasigen Bereich unmittelbar vor dem Phasenübergang ermittelt. Hierfür werden bei dem Modell aus [Ben-2012] die gesamte Zusammensetzung der Mischung und der Druck des jeweiligen Phasenübergangs vorgegeben und die Temperatur wird im Bereich von 25 – 300 °C in 1 K Schritten variiert. In diesem Fall wird die Temperatur variiert, da bei der Vorgabe der Temperatur des Phasenübergangs und der Variation des Druckes nicht für alle Messwerte ein Phasenübergang mit dem Modell berechnet wird. Aus der Modellierung werden die Zusammensetzungen der flüssigen und gasförmigen Phase bei der höchsten Temperatur verwendet, bei der noch zwei Phasen vorliegen. In diesem Punkt ist der Anteil der flüssigen Phase so gering, dass die Zusammensetzung der gasförmigen Phase aus der Modellierung nur sehr geringe Abweichungen von der Zusammensetzung der experimentellen Mischung aufweist. Da das Modell von *van Bennekom et al.* [Ben-2012] nur in der Lage ist die experimentellen Werte qualitativ zu beschreiben besitzen die Temperaturen dieser modellierten Punkte eine große Abweichung zu den experimentellen Temperaturen und werden deshalb nicht verwendet. Die virtuellen Datensätze werden aus den Zusammensetzungen der flüssigen und gasförmigen Phasen, welche mit der zuvor beschriebenen Methoden ermittelt werden und mit den Drücken der jeweiligen Phasenübergänge erstellt. Die entsprechenden Temperaturen sind die Temperaturen der experimentellen Phasenübergänge minus 1 K. Die erstellten, virtuellen Datensätze beinhalten alle Parameter, die für die Anpassung der Interaktionsparameter benötigt werden. Für die Anpassung wird eine *Maximum-Likelihood* Funktion verwendet. Bei dieser Funktion werden Fehler in allen Parametern berücksichtigt (Gl. 5.21):

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} w f_n \sum_{i=1}^{NP} \left[ \left( \frac{T_{Sim,i} - T_{Exp,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left( \frac{p_{Sim,i} - p_{Exp,i}}{\sigma_{p,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left( \frac{x_{Sim,i,j} - x_{Exp,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left( \frac{y_{Sim,i,j} - y_{Exp,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad \text{Gl. 5.21}$$

In Gleichung 5.21 ist  $Q$  die zu minimierende Funktion,  $NDG$  steht für die Anzahl der Datengruppen,  $w f_n$  ist der Gewichtungsfaktor der Gruppe  $n$ ,  $NP$  ist die Anzahl der Datenpunkte in der Gruppe  $n$ ,  $NC$  ist die Anzahl der Komponenten in der Datengruppe,  $x_{i,j}$  ist der Stoffmengenanteil der Komponente  $j$  im Datenpunkt  $i$  in der flüssigen Phase,  $y_{i,j}$  ist der Stoffmengenanteil der Komponente  $j$  im Datenpunkt  $i$  in der gasförmigen Phase und  $\sigma_{P,i}$  sind die Fehler der Parameter  $P$  im Datenpunkt  $i$ . Die Anzahl der Komponenten ist um eins verringert, da sich die letzte Komponente aus den anderen nach Gleichung 5.2 berechnen lässt. Die Fehler der Parameter sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

**Tabelle 5.4:** Fehler der Parameter in der Maximum-Likelihood Funktion.

Parameter	Fehler
$T$	2,5 °C
$p$	3 bar
$x_j$	80 %
$y_j$	1 %

Die Fehler in der Temperatur und dem Druck ergeben sich aus den Messgenauigkeiten der verwendeten Instrumente sowie einem Zuschlag für die Genauigkeit bei der visuellen Bestimmung des Phasenübergangs. Der sehr große Fehler bei der Zusammensetzung der flüssigen Phase folgt daraus, dass diese Zusammensetzung nur modelliert wurde. Die Zusammensetzung der gasförmigen Phase hat nur einen sehr geringen Fehler damit sie bei der Anpassung einen großen Einfluss hat. Die Gewichtungsfaktoren der Datensätze ergeben sich aus der reziproken Anzahl der Datenpunkte im jeweiligen Satz (Gl. 5.22). Ohne die Gewichtungsfaktoren würden die Datensätze mit mehr Datenpunkten eine größere Gewichtung in der Maximum-Likelihood Funktion (Gl. 5.21) haben und somit würden die verschiedenen Umsätze unterschiedlich stark gewichtet werden:

$$w_n = \frac{1}{NP_n} \quad \text{Gl. 5.22}$$

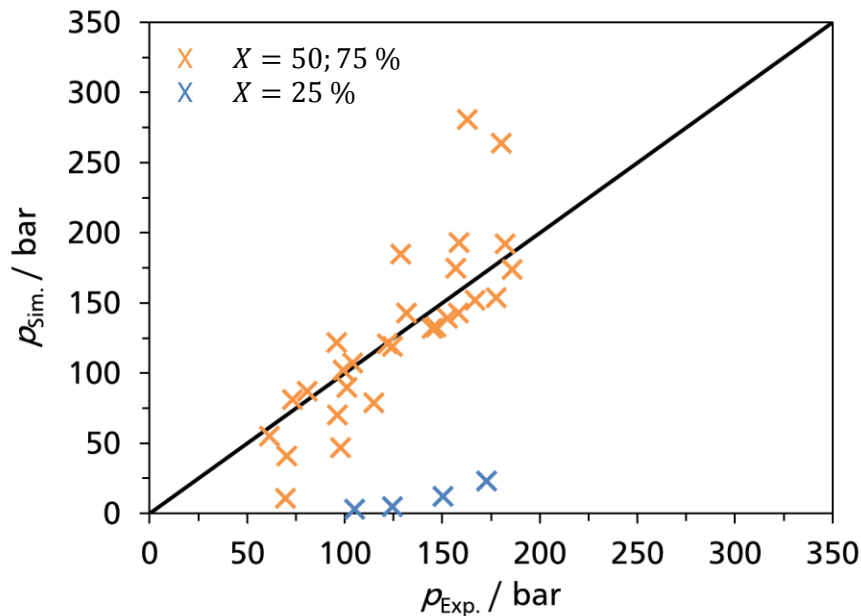
Für ein erstes Modell *SRK-mit- $k_{ij}$*  werden temperaturunabhängige binären Interaktionsparameter durch die Anpassung an die virtuellen Datensätze, unter Minimierung der Gleichung 5.21, bestimmt. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

**Tabelle 5.5:** Binäre Interaktionsparameter  $k_{ij}$  für das Modell *SRK-mit- $k_{ij}$* .

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	-	2,000	1,605	-2,000
CO <sub>2</sub>	2,000	-	0,3271	0,1036
CH <sub>3</sub> OH	1,605	0,3271	-	-0,075
H <sub>2</sub> O	-2,000	0,1036	-0,075	-



Mit diesen Parametern werden wie zuvor die Phasenübergänge berechnet und es wird ein Paritätsplot (Abb. 5.14) erstellt. Durch diese Vorgehensweise haben die getroffenen Annahmen, bei den Fehlern der Parameter und bei der Erstellung der virtuellen Datensätze, keinen Einfluss auf die Genauigkeit des Modells, da zur Kontrolle nur der Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen wird.



**Abbildung 5.14:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  und  $H_2O$  und denen des Modells *SRK-mit- $k_{ij}$* .

Das Modell *SRK-mit- $k_{ij}$*  beschreibt die experimentellen Daten deutlich besser als das Modell *SRK-ohne- $k_{ij}$*  und das von *van Bennekom et al.* [Ben-2012]. Ein großer Teil der Phasenübergänge weist nur eine kleine Abweichung zu den experimentellen Daten auf. Die systematische Abweichung zu den Messwerten bei 25 % Umsatz ist weiterhin vorhanden. Zusätzlich ist die Beschreibung von einigen Werten bei den niedrigsten und bei den höchsten Drücken schlecht.

Zur Verbesserung der Beschreibung der experimentellen Daten wird eine erneute Anpassung der binären Interaktionsparameter durchgeführt. Da die Messdaten einen großen Temperaturbereich (65,9 – 289,8 °C) umfassen wird eine einfache Temperaturabhängigkeit der Interaktionsparameter eingeführt (Gl. 5.23):

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T \quad \text{Gl. 5.23}$$

Der temperaturunabhängige und der temperaturabhängige Anteil der Interaktionsparameter sind in Tabelle 5.6 beziehungsweise 5.7 aufgelistet.

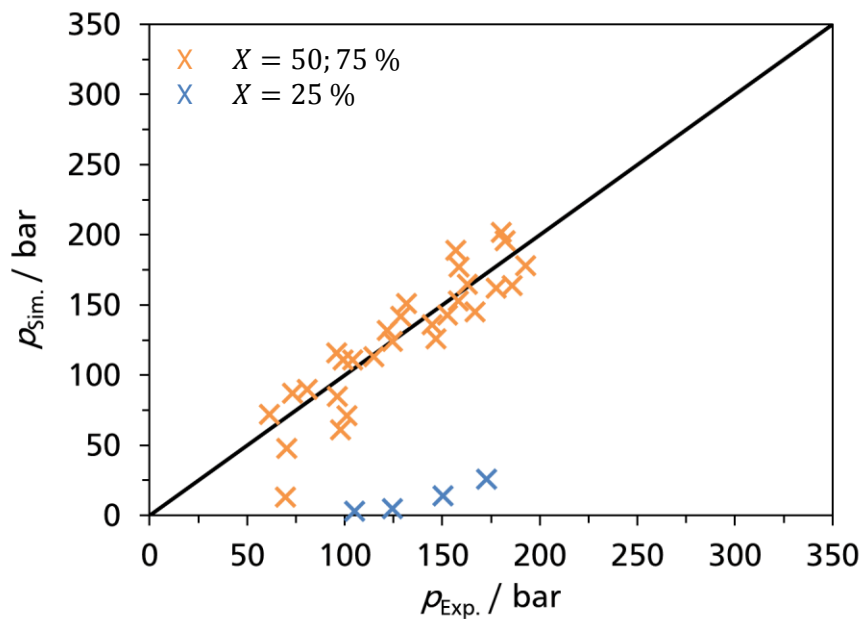
**Tabelle 5.6:** Temperaturunabhängiger Anteil des binäre Interaktionsparameter  $k_{ij}^{(1)}$  für das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* .

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	-	1,680	-1,952	-1,984
CO <sub>2</sub>	1,680	-	0,6974	-1,950
CH <sub>3</sub> OH	-1,952	0,6974	-	2,000
H <sub>2</sub> O	-1,984	-1,950	2,000	-

**Tabelle 5.7:** Temperaturabhängiger Anteil des binäre Interaktionsparameter  $k_{ij}^{(2)}$  für das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* .

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	-	-0,0531	0,0032	-0,0032
CO <sub>2</sub>	-0,0531	-	0,0018	0,0040
CH <sub>3</sub> OH	0,0032	0,0018	-	-0,0041
H <sub>2</sub> O	-0,0032	0,0040	-0,0041	-

Der Paritätsplot des neuen Modells, *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* , ist in Abbildung 5.15 dargestellt.



**Abbildung 5.15:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und denen des Modells *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* .

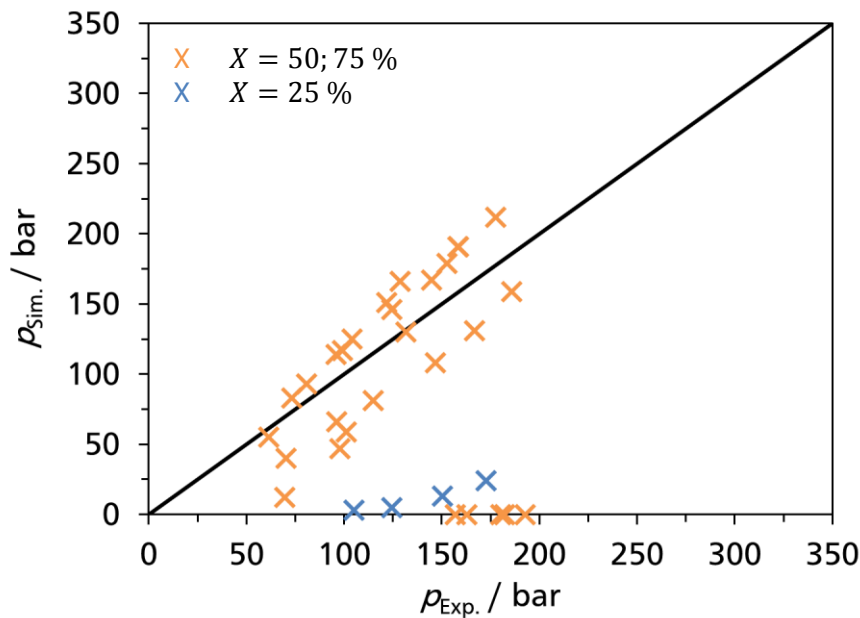
Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  werden die experimentellen Daten noch besser beschrieben. Außer den Werten bei 25 % Umsatz und einem Wert bei etwa 74 bar ist das Modell in der Lage die experimentellen Werte gut zu beschreiben. Die systematische Abweichung bei den Werten mit 25 % Umsatz ist eine Schwäche des Modells, die bereits in der Grundform, *SRK-ohne- $k_{ij}$* , vorhanden ist. Die binären Interaktionsparameter dienen zu einer leichten Korrektur bei der Beschreibung von Mischungen. Die Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und dem Modell *SRK-ohne- $k_{ij}$*  sind so groß, dass die  $k_{ij}$ -Parameter sehr große Werte annehmen müssten. Dies würde zu einer entsprechend schlechten Beschreibung der restlichen Daten führen.

Die bei dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  verwendeten einfachen Mischungsregeln können Schwächen bei der Beschreibung von polaren Stoffen aufweisen. Aus diesem Grund wird die Modellierung der experimentellen Daten zusätzlich mit einer Mischungsregel aus der Familie der  $g^E$ -Mischungsregeln durchgeführt. Hierfür wird die PR-Gleichung (Gl. 3.45) in Kombination mit der WS-Mischungsregel (Gl. 3.76 und Gl. 3.77) und dem UNIFAC  $g^E$ -Modell (Gl. 3.30 – Gl. 3.41) verwendet. Die Anpassung der binären Interaktionsparameter erfolgt wieder unter der Minimierung von Gleichung 5.21 mit der Verwendung der virtuellen Datensätze und der festgelegten Fehler (Tab. 5.4). Die angepassten Interaktionsparameter

sind in Tabelle 5.8 aufgeführt und der Paritätsplot des Modells *PRWS-mit- $k_{ij}$*  ist in Abbildung 5.16 gezeigt.

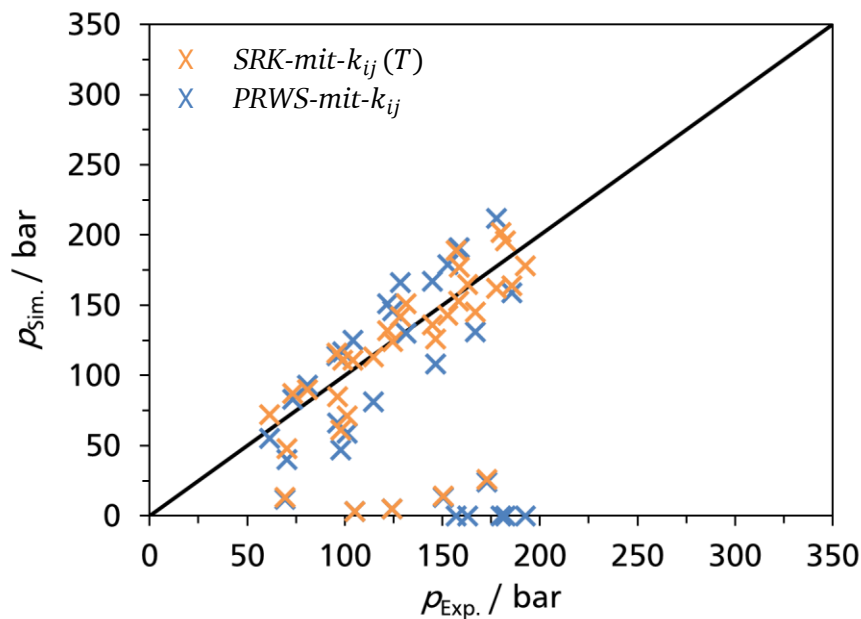
**Tabelle 5.8:** Binäre Interaktionsparameter  $k_{ij}$  für das Modell *PRWS-mit- $k_{ij}$* .

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	-	-1,500	-1,500	1,000
CO <sub>2</sub>	-1,500	-	-1,500	0,5969
CH <sub>3</sub> OH	-1,500	-1,500	-	0,7203
H <sub>2</sub> O	1,000	0,5969	0,7203	-



**Abbildung 5.16:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O und denen des Modells *PRWS-mit- $k_{ij}$* .

Das Modell *PRWS-mit- $k_{ij}$*  zeigt eine ähnliche gute Beschreibung der experimentellen Daten wie das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* . Auch diese Modell weist die systematische Abweichung bei den Messwerten mit 25 % Umsatz auf. Außerdem wird bei fünf Werten kein Phasenzерfall im betrachteten Druckbereich berechnet. Für einen besseren Vergleich der beiden Modelle wird eine Abbildung (Abb. 5.17) aus den beiden Paritätsplots erstellt.



**Abbildung 5.17:** Vergleich der Modelle  $SRK\text{-mit-}k_{ij}(T)$  und  $PRWS\text{-mit-}k_{ij}$  mit den experimentell bestimmten Drücke der Phasenübergänge von Mischungen aus  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  und  $H_2O$ .

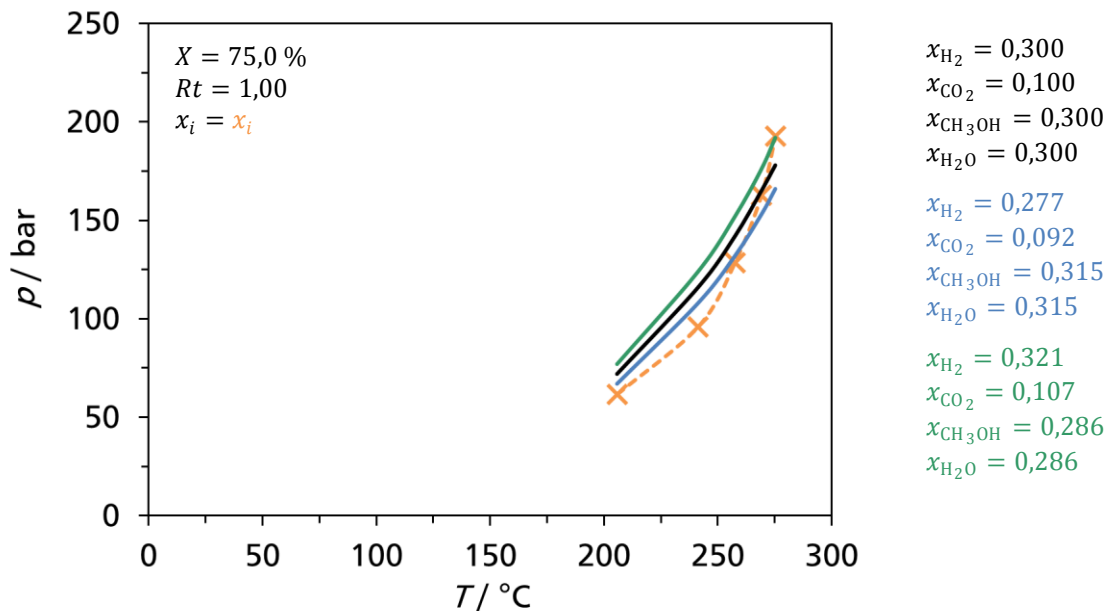
Der Vergleich zwischen den beiden Modellen zeigt, dass das Modell  $SRK\text{-mit-}k_{ij}(T)$  die experimentellen Daten über den gesamten, untersuchten Bereich besser beschreibt. Die Anwendung von einer  $g^E$ -Mischungsregel führt bei dem untersuchten System nicht zu einer besseren Beschreibung der experimentellen Daten. Aus diesem Grund wird für die weiteren Betrachtungen das Modell  $SRK\text{-mit-}k_{ij}(T)$  verwendet.

Bei den bisherigen Vergleichen zwischen den experimentellen Daten und den Modellierungen wurden die Zusammensetzungen der experimentellen Daten als fehlerfrei angenommen. Um den Einfluss von Fehlern in der Zusammensetzung zu studieren, werden die maximalen Fehler in den experimentellen Zusammensetzungen abgeschätzt. Hierfür werden für den Fehler bei der Masse des Gemisches aus  $H_2$  und  $CO_2 \pm 0,01$  g und bei den Umdrehungen der Spindelpresse für die Mischung aus  $CH_3OH$  und  $H_2O \pm 0,02$  U angenommen. Die größten Fehler ergeben sich jeweils bei dem Datenpunkt mit der geringsten Gesamtmasse in jeder Datenreihe, wenn die Zusammensetzung nach den Gleichungen 5.7 und 5.9 – 5.15 einmal mit  $- 0,01$  g  $H_2/CO_2$  und mit  $+ 0,02$  U  $CH_3OH/H_2O$  und einmal mit  $+ 0,01$ g  $H_2/CO_2$  und mit  $- 0,02$  U  $CH_3OH/H_2O$  berechnet werden. Die beiden Zusammensetzungen mit den größten Abweichungen, so wie die Zusammensetzung ohne Fehler sind in der Tabelle 5.9 für jeden Datensatz aufgeführt.

**Tabelle 5.9:** Maximale Abweichungen der experimentellen Zusammensetzungen.

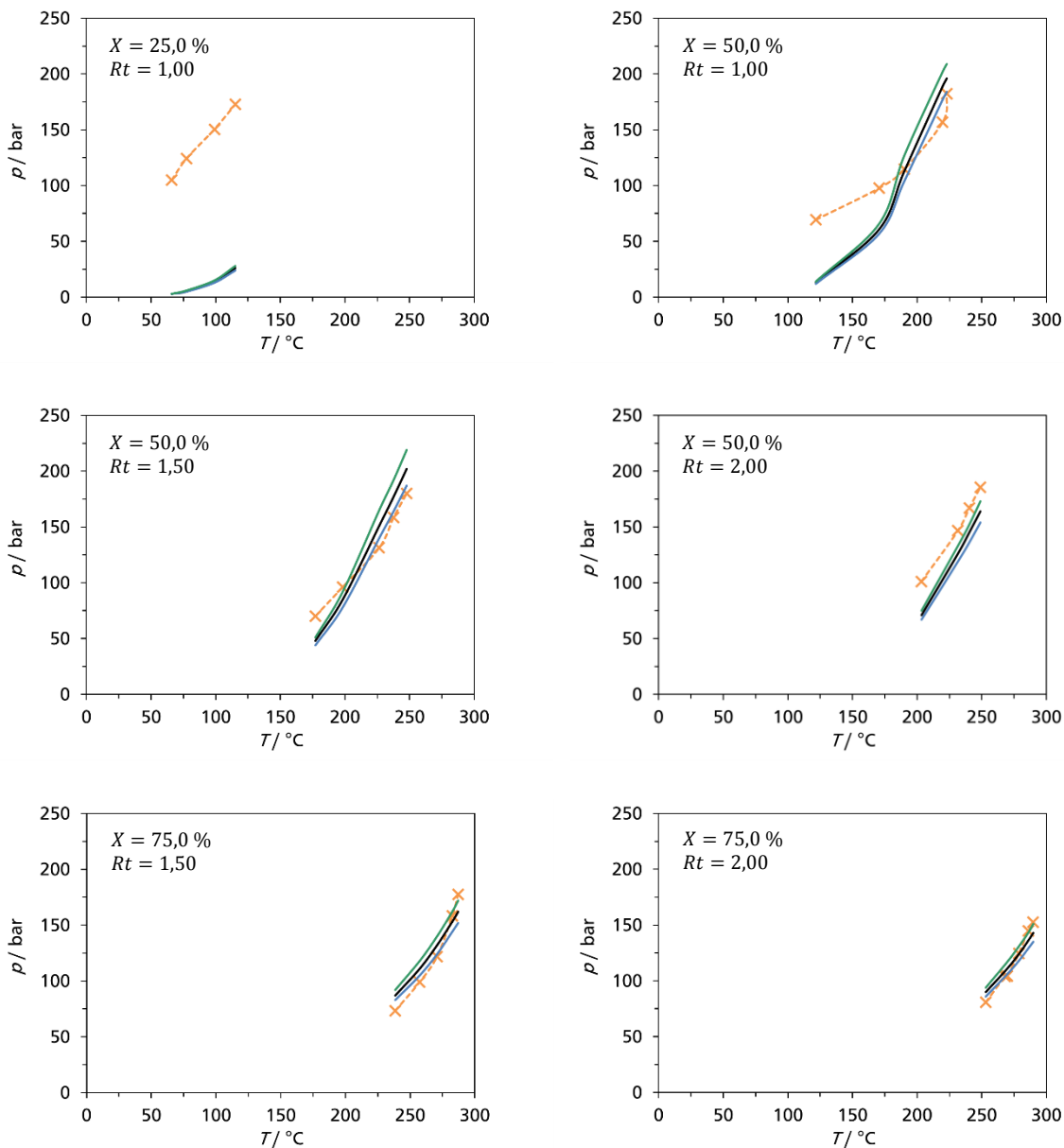
Datensatz	Minimaler Gasanteil	Experimenteller Wert	Maximaler Gasanteil
$X = 25 \%$ $Rt = 1,00$	$x_{H_2} = 0,634$ $x_{CO_2} = 0,211$ $x_{CH_3OH} = 0,078$ $x_{H_2O} = 0,078$	$x_{H_2} = 0,643$ $x_{CO_2} = 0,214$ $x_{CH_3OH} = 0,071$ $x_{H_2O} = 0,071$	$x_{H_2} = 0,650$ $x_{CO_2} = 0,217$ $x_{CH_3OH} = 0,066$ $x_{H_2O} = 0,066$
$X = 50 \%$ $Rt = 1,00$	$x_{H_2} = 0,486$ $x_{CO_2} = 0,162$ $x_{CH_3OH} = 0,176$ $x_{H_2O} = 0,176$	$x_{H_2} = 0,500$ $x_{CO_2} = 0,167$ $x_{CH_3OH} = 0,167$ $x_{H_2O} = 0,167$	$x_{H_2} = 0,514$ $x_{CO_2} = 0,171$ $x_{CH_3OH} = 0,157$ $x_{H_2O} = 0,157$
$X = 75 \%$ $Rt = 1,00$	$x_{H_2} = 0,277$ $x_{CO_2} = 0,092$ $x_{CH_3OH} = 0,315$ $x_{H_2O} = 0,315$	$x_{H_2} = 0,300$ $x_{CO_2} = 0,100$ $x_{CH_3OH} = 0,300$ $x_{H_2O} = 0,300$	$x_{H_2} = 0,321$ $x_{CO_2} = 0,107$ $x_{CH_3OH} = 0,286$ $x_{H_2O} = 0,286$
$X = 50 \%$ $Rt = 1,50$	$x_{H_2} = 0,444$ $x_{CO_2} = 0,148$ $x_{CH_3OH} = 0,163$ $x_{H_2O} = 0,244$	$x_{H_2} = 0,465$ $x_{CO_2} = 0,154$ $x_{CH_3OH} = 0,154$ $x_{H_2O} = 0,231$	$x_{H_2} = 0,479$ $x_{CO_2} = 0,160$ $x_{CH_3OH} = 0,145$ $x_{H_2O} = 0,217$
$X = 75 \%$ $Rt = 1,50$	$x_{H_2} = 0,240$ $x_{CO_2} = 0,080$ $x_{CH_3OH} = 0,272$ $x_{H_2O} = 0,408$	$x_{H_2} = 0,261$ $x_{CO_2} = 0,087$ $x_{CH_3OH} = 0,261$ $x_{H_2O} = 0,391$	$x_{H_2} = 0,281$ $x_{CO_2} = 0,094$ $x_{CH_3OH} = 0,250$ $x_{H_2O} = 0,375$
$X = 50 \%$ $Rt = 2,00$	$x_{H_2} = 0,415$ $x_{CO_2} = 0,138$ $x_{CH_3OH} = 0,149$ $x_{H_2O} = 0,298$	$x_{H_2} = 0,429$ $x_{CO_2} = 0,143$ $x_{CH_3OH} = 0,143$ $x_{H_2O} = 0,286$	$x_{H_2} = 0,441$ $x_{CO_2} = 0,147$ $x_{CH_3OH} = 0,138$ $x_{H_2O} = 0,275$
$X = 75 \%$ $Rt = 2,00$	$x_{H_2} = 0,212$ $x_{CO_2} = 0,071$ $x_{CH_3OH} = 0,239$ $x_{H_2O} = 0,479$	$x_{H_2} = 0,231$ $x_{CO_2} = 0,077$ $x_{CH_3OH} = 0,231$ $x_{H_2O} = 0,462$	$x_{H_2} = 0,249$ $x_{CO_2} = 0,083$ $x_{CH_3OH} = 0,223$ $x_{H_2O} = 0,446$

Mit den Zusammensetzungen mit minimalen und mit maximalen Gasanteil werden die Phasenübergänge mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* , wie zuvor unter Variation des Druckes bei der experimentell bestimmten Temperatur des Phasenübergangs, berechnet. Für einen Umsatz von 75 % mit  $Rt = 1,00$  ist der Vergleich zwischen den experimentellen und den modellierten Phasenübergängen in Abbildung 5.18 dargestellt.



**Abbildung 5.18:** Vergleich der experimentellen Daten (orange) bei  $X = 75\%$  und  $Rt = 1,00$  mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  bei der experimentellen Zusammensetzung (schwarz), bei minimalen Gasanteil (blau) und maximalen Gasanteil (grün).

Der Vergleich zeigt, dass die Einbeziehung des Fehlers in der experimentellen Zusammensetzung die Abweichung zwischen dem Modell und den experimentellen Daten verringert. Der Einfluss des Gasanteils auf den Phasenzerfall nimmt mit steigender Temperatur leicht zu. Darüber hinaus findet bei dem Modell eine stetige Beschreibung des Einflusses des Gasanteils auf den Phasenzerfall statt, welche sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt. Eine geringe Abnahme des Gasanteils führt zu einer geringen Abnahme des Druckes des Phasenübergangs, während bei einer Zunahme der Druck entsprechend auch zunimmt. Die Fehler bei der Temperatur- beziehungsweise Druckmessung führen zu einer Verschiebung entlang der  $x$ - beziehungsweise der  $y$ -Achse (Abb. 5.18). Die Messungenauigkeiten sind mit  $\pm 1,5\text{ K}$  und  $\pm 2,0\text{ bar}$  in Relation zu den Messwerten sehr gering, so dass der Einfluss auf die Phasengrenzlinien entsprechen gering ist. Die Vergleiche mit den anderen Zusammensetzungen sind in Abbildung 5.19 gezeigt.



**Abbildung 5.19:** Vergleich der experimentellen Daten (orange) mit dem Modell  $SRK\text{-}mit\text{-}k_{ij}(T)$  bei der experimentellen Zusammensetzung (schwarz), bei minimalen Gasanteil (blau) und maximalen Gasanteil (grün). Die genauen Zusammensetzungen können der Tabelle 5.9 entnommen werden.

Allgemein weisen alle Zusammensetzungen die zuvor diskutierten Abhängigkeiten auf. Außerdem wird aus Abbildung 5.19 ersichtlich, dass die Abweichung der Modellwerte von den experimentellen Werten unterhalb von 175 °C stark zunimmt. Das Modell sollte mit seinen temperaturabhängigen Parametern nur oberhalb von 175 °C eingesetzt werden. Dies ist im Rahmen der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  keine Einschränkung, da die Katalysatoren erst oberhalb von 200 °C eine ausreichende Aktivität aufweisen. Dementsprechend stellt auch



die systematische Abweichung bei 25 % Umsatz keine Einschränkung dar, da bei diesem Umsatz die Phasenübergänge, im betrachteten Druckbereich, deutlich unterhalb von 200 °C stattfinden.

Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  wurde somit ein Modell entwickelt, welches in der Lage ist den Phasenzерfall von quaternären Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O oberhalb von 175 °C zu beschreiben. Das Modell wird im folgenden Abschnitt angewendet, um die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>3</sub>OH unter hohen Drücken zu untersuchen und Bereiche in denen ein Phasenzерfall stattfindet zu identifizieren.

#### 5.4.2. Modellgestützte Untersuchung des Phasenzерfalls bei der Synthese von CH<sub>3</sub>OH aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>

Das Ziel der modellgestützten Untersuchung ist die Identifizierung von Prozessbedingungen, bei denen während der Reaktion von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu CH<sub>3</sub>OH ein Phasenzерfall auftritt, welcher zu einer Steigerung des Umsatzes führen könnte. Hierzu wird gleichzeitig das chemische Gleichgewicht durch die Minimierung der Gibbs-Energie (Gl. 5.24) bei konstanter Temperatur und konstanten Druck und das Phasengleichgewicht nach dem  $\varphi$ - $\varphi$ -Ansatz (Gl. 3.18) berechnet:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Gl. 5.24}$$

Hierbei ist  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ , welches nach Gleichung 5.25 über die molare Standard-Gibbs-Bildungsenthalpie  $\Delta g_{f,i}^\emptyset$  und über das Verhältnis der Fugazität  $f_i$  zur Standardfugazität  $f_i^\emptyset$  berechnet wird:

$$\mu_i = \Delta g_{f,i}^\emptyset + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\emptyset} \right) \quad \text{mit} \quad f_i^\emptyset = 1,013 \text{ bar} \quad \text{Gl. 5.25}$$

Für die Berechnungen wird als Standardzustand das ideale Gas gewählt. Die molaren Standard-Gibbs-Bildungsenthalpien werden aus der in Aspen Plus V8.6 eingebauten Datenbank *PURE32* [Asp-V86] übernommen und sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

**Tabelle 5.10:** Molare Standard-Gibbs-Bildungsenthalpien [Asp-V86].

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CO
$\Delta g_{f,i}^\emptyset / \text{kJ mol}^{-1}$	0	-394,4	-162,3	-228,6	-137,2

Die Berechnungen werden mit dem Programm Aspen Plus V8.6 unter Verwendung des zuvor entwickelten Modells *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  durchgeführt. Da über die RWGS-Reaktion (Gl. 3.9) CO gebildet wird, wird das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  mit den binären Interaktionsparametern der CO-Paare aus dem Modell von *van Bennekom et al.* erweitert (Tab. 5.2) [Ben-2012].

Über die Berechnungen werden die Stoffmengen aller Komponenten in allen Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht und der molare Anteil der Gasphase  $x_{\text{vap}}$  (Gl. 5.26) erhalten:

$$x_{\text{vap}} = \frac{\sum_i n_i^V}{n_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 5.26}$$

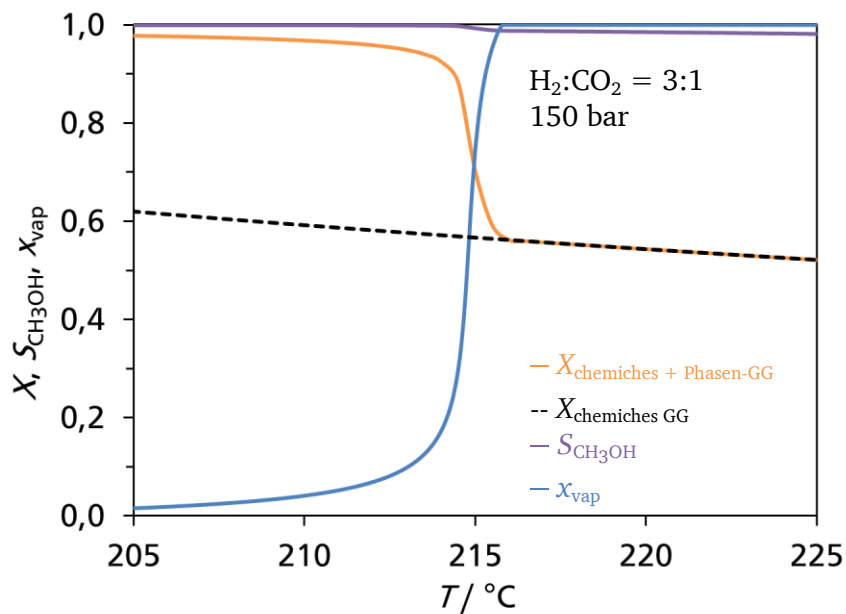
Aus der eingesetzten  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge  $n_{\text{CO}_2,0}$  und der Stoffmenge von  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht  $n_{\text{CO}_2,\text{GG}}$  kann der Gleichgewichts-Umsatz  $X_{\text{GG}}$  nach Gleichung 5.27 berechnet werden:

$$X_{\text{GG}} = \frac{(n_{\text{CO}_2,0} - n_{\text{CO}_2,\text{GG}})}{n_{\text{CO}_2,0}} \quad \text{Gl. 5.27}$$

Die Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$   $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$  kann mit Hilfe der Stoffmenge von  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Gleichgewicht  $n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}}$  mit Gleichung 5.28 berechnet werden:

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}}}{(n_{\text{CO}_2,0} - n_{\text{CO}_2,\text{GG}})} \quad \text{Gl. 5.28}$$

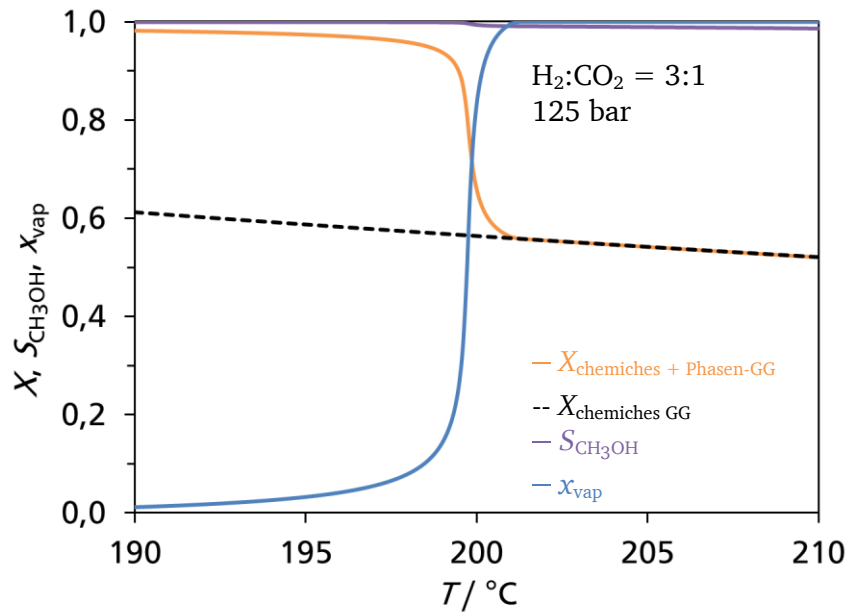
Als Startwerte für die Modellierung wird eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  mit 0,75 mol  $\text{H}_2$  und 0,25 mol  $\text{CO}_2$  vorgegeben. Die erhaltenen Gleichgewichtsumsätze, die Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und der molare Anteil der Gasphase sind für 150 bar im Bereich von 205 bis 225 °C in Abbildung 5.20 aufgetragen. Zusätzlich ist in Abbildung 5.20 der Gleichgewichtsumsatz für eine reine Gasphasenreaktion aufgeführt. Dieser wird durch die Minimierung von Gleichung 5.24 ohne Berücksichtigung des Phasenzarfs berechnet.



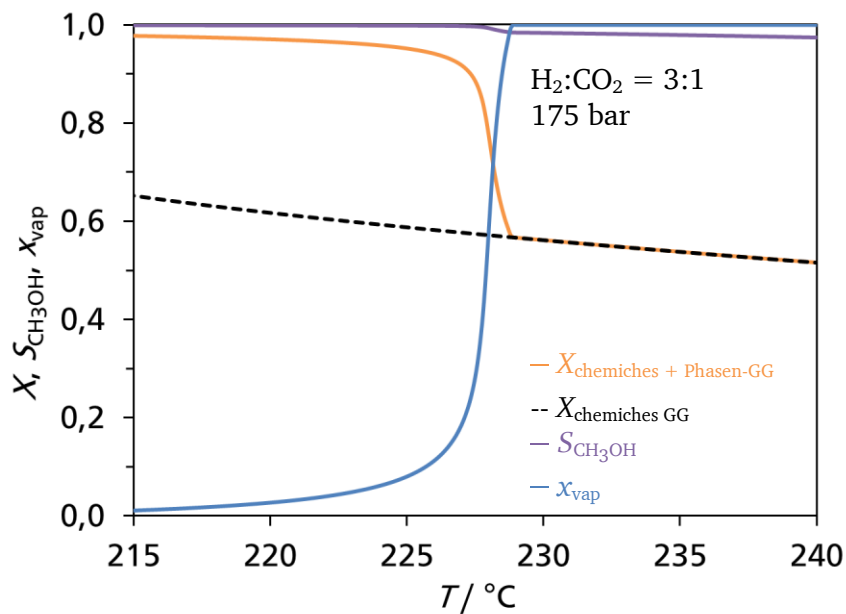
**Abbildung 5.20:** Mit dem Modell  $\text{SRK-mit-}k_{ij}(T)$  berechnete Gleichgewichtsumsätze, mit und ohne Phasengleichgewicht, Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Anteil der Gasphase für ein stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  von 3 zu 1 bei 150 bar.

Die Abbildung 5.20 zeigt den starken Einfluss des Phasenzufalls auf den thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz. Unterhalb von  $216^\circ\text{C}$  steigt der Gleichgewichtsumsatz stark an. Bei  $216^\circ\text{C}$  beträgt der Umsatz rund 55 % und bei  $214^\circ\text{C}$  bereits über 90 %. Der starke Anstieg ist auf die Bildung einer flüssigen Phase zurückzuführen, was durch die Abnahme des Anteils der Gasphase ersichtlich ist. Die flüssige Phase besteht hauptsächlich aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Somit werden diese Produkte aus der reaktiven Phase der Gasphase entfernt. Die Entfernung der Produkte aus dem Gleichgewicht führt nach dem Prinzip von *Le Chatelier* zu einer entsprechenden Steigerung des Umsatzes. Der Vergleich der Gleichgewichtsumsätze mit und ohne Phasenzufall zeigt, dass durch den Phasenzufall der Umsatz um circa 35 % zunimmt. Die Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist im gesamten, betrachteten Temperaturbereich mit über 95 % sehr hoch. Dies bedeutet, dass die  $\text{CO}$ -Konzentrationen sehr gering sind und die Vernachlässigung von  $\text{CO}$  bei den Phasenversuchen und die somit notwendige Übernahme der entsprechenden Parameter aus der Arbeit von *van Bennekom et al.* [Ben-2012] nur zu einem sehr kleinen Fehler führt. Aus der Betrachtung geht hervor, dass für einen Prozessdruck von 150 bar Temperaturen unterhalb von  $216^\circ\text{C}$  zu einem Phasenzufall führen können und somit Umsätze über 90 % möglich sind.

Im Folgenden wird der Einfluss des Druckes untersucht, indem analoge Berechnungen für 125 und 175 bar durchgeführt werden. Die entsprechenden Auftragungen sind in den Abbildungen 5.21 und 5.22 dargestellt.



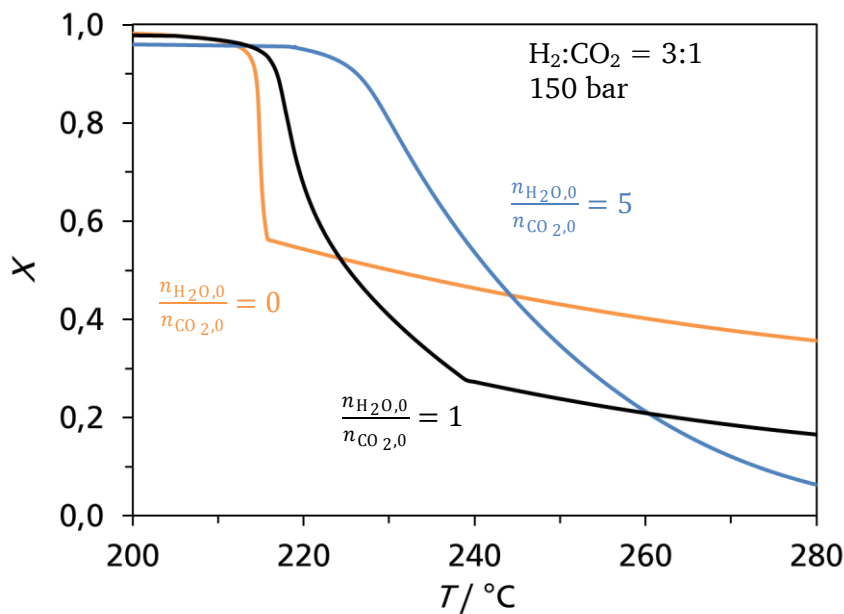
**Abbildung 5.21:** Mit dem Modell  $\text{SRK-mit-}k_{ij}(T)$  berechnete Gleichgewichtsumsätze, mit und ohne Phasengleichgewicht, Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Anteil der Gasphase für ein stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  von 3 zu 1 bei 125 bar.



**Abbildung 5.22:** Mit dem Modell  $SRK\text{-}mit\text{-}k_{ij}(T)$  berechnete Gleichgewichtsumsätze, mit und ohne Phasengleichgewicht, Selektivität zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Anteil der Gasphase für ein stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  von 3 zu 1 bei 175 bar.

Wie zuvor für 150 bar diskutiert, tritt auch bei 125 und 175 bar ein Phasenzерfall ein, der zu einer deutlichen Steigerung des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes führt. Der Phasenzерfall findet bei 125 bar unterhalb von 202 °C und bei 175 bar unterhalb von 229 °C statt. Auch bei diesen beiden Drücken beträgt der Gleichgewichtsumsatz bei den Temperaturen unmittelbar vor dem Phasenzерfall etwa 55 %. Die Selektivitäten zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  sind ebenfalls in den betrachteten Temperaturbereichen über 95 %. Eine Änderung des Druckes wirkt sich somit im betrachteten Bereich nur auf die Temperatur des Phasenzерfalls aus.

Neben der Temperatur und dem Druck hat auch der Wasseranteil einen deutlichen Einfluss auf das Phasengleichgewicht. Dieser Einfluss wird bei 150 bar untersucht, indem die Modellierungen ausgehend von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt werden. Es wird weiterhin von einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$ , mit 0,75 mol  $\text{H}_2$  und 0,25 mol  $\text{CO}_2$ , ausgegangen. Die Wasseranteile werden auf  $\text{CO}_2$  bezogen und es werden Modellierungen mit einem Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  von eins und fünf durchgeführt. Die zusätzlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Stoffmengen betragen somit 0,25 mol beziehungsweise 1,25 mol. Die erhaltenen thermodynamischen Gleichgewichtsumsätze sind in Abbildung 5.23 gezeigt.



**Abbildung 5.23:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtsumsätze mit Phasengleichgewicht für ein stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  von 3 zu 1, mit und ohne zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 150 bar.

Aus der Abbildung 5.23 geht hervor, dass zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  einen Phasenzерfall bei höheren Temperaturen herbeiführt und somit höhere Gleichgewichtsumsätze bei höheren Temperaturen ermöglicht. Der Vergleich der temperaturabhängigen Gleichgewichtsumsätze ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  und mit zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von eins zeigt den Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  deutlich. Durch das zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}$  tritt der Phasenzерfall bereits ab einem Gleichgewichtsumsatz von circa 28 %, anstelle von 55 % ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz, auf. Dieser Umsatz wird für den betrachteten Druck und die betrachtete Zusammensetzung bei 239 °C erreicht. Ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  tritt der Phasenzерfall bei Gleichgewichtsumsätzen unter 216 °C auf somit beträgt die Temperaturzunahme 23 °C. Oberhalb von 239 °C führt der Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von eins zu einer Verringerung des Gleichgewichtsumsatzes. In diesem Bereich liegt die Reaktionsmischung gasförmig vor und die Zugabe des Produktes  $\text{H}_2\text{O}$  führt gemäß dem Prinzip von *Le Chatelier* zu einer entsprechenden Verringerung des Gleichgewichtsumsatzes. Im zweiphasigen Bereich sind die Gleichgewichtsumsätze bei Temperaturen unter 225 °C verglichen mit denen ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz höher, da durch den Phasenzерfall mehr Produkte,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , aus der Gasphase entzogen werden, als durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben werden. Die thermodynamischen Gleichgewichtsumsätze des Gemisches mit zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von fünf sind im Bereich von 213 bis 245 °C höher als die Umsätze ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz. Außerhalb dieses Temperaturbereiches führt die Zugabe des Produktes  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Verringerung des Gleichgewichtsumsatzes. Bei

---

diesem Verhältnis liegt bei den Gleichgewichtsumsätzen auch bei der höchsten betrachteten Temperatur von 280 °C ein zweiphasiges Gemisch vor. Die Temperatur unterhalb der ein Phasenzerrfall stattfindet beträgt somit über 280 °C.

Diese Studie zeigt, dass ein Phasenzerrfall während der Reaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu einer deutlichen Steigerung des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes führt. Die Temperatur unterhalb der ein Phasenzerrfall einsetzen kann hängt vom Druck ab. Mit zunehmendem Druck steigt die Temperatur des Phasenzerrfalls an. Im Bereich von 125 bis 175 bar findet ausgehende von einem stöchiometrischen Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ , von drei zu eins, ein Phasenzerrfall oberhalb eines Gleichgewichtsumsatzes von 55 % statt. Die Temperaturen müssen hierfür bei 125, 150 beziehungsweise 175 bar geringer als 202, 216 beziehungsweise 229 °C sein. Neben dem Druck kann die Temperatur des Phasenzerrfalls auch durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  in die Reaktionsmischung erhöht werden. Bei 150 bar wird ein Gleichgewichtsumsatz von 90 % ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  bei einer Temperatur von 214 °C erhalten. Durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von eins kann diese Temperatur auf 217 °C gesteigert werden und bei zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Verhältnis von fünf steigt sie auf 226 °C an. Neben dieser reinen thermodynamischen Betrachtung ist die Kinetik von entscheidender Bedeutung, so dass die für einen Phasenzerrfall benötigten Umsätze auch tatsächlich erreicht werden. In der Literatur wird für die in der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese verwendeten Kupferkatalysatoren ein Temperaturbereich von 220 bis 300 °C angegeben [Goe-1995]. Verglichen mit den Ergebnissen der thermodynamischen Untersuchungen sind somit Drücke über 150 bar oder die Verwendung von zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  nötig, um bei Temperaturen von mindestens 220 °C eine Umsatzsteigerung durch einen Phasenzerrfall während der Reaktion zu erhalten.

#### 5.4.3. Verfahrensvorschlag

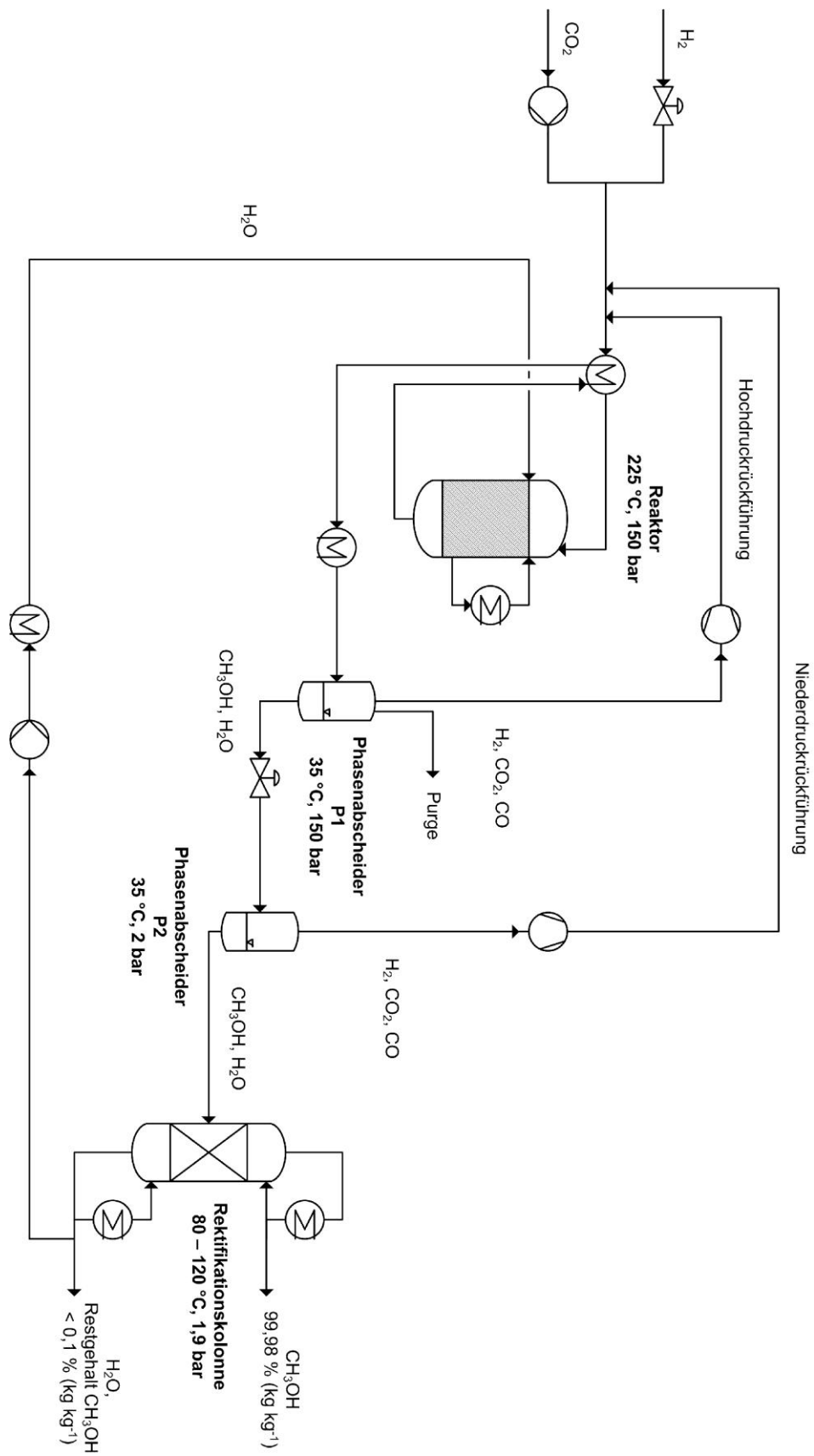
Auf Basis der vorangegangenen Untersuchungen wird ein Verfahrenskonzept zur Synthese von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  entwickelt (Abb. 5.24). Hierbei wird für die Beschreibung des Phasenverhaltens im Reaktor das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* , erweitert mit den Parametern der CO-Paare aus der Arbeit von *van Bennekom et al.* [Ben-2012], verwendete und zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  für die Steigerung des Umsätze, durch einen Phasenzerrfall, eingesetzt. Aufgrund von fehlenden kinetischen Daten wird von einem Gleichgewichtsumsatz im Reaktor ausgegangen. Des Weiteren werden keine Nebenprodukte, wie höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester und Ketone, aufgrund von fehlenden Wechselwirkungsparametern berücksichtigt.

---

Der Prozess umfasst eine einstufige Umsetzung der Edukte, eine Hoch- und eine Niederdruckphasenabscheidung sowie eine Rektifikation. Die Simulation des Prozesses wurde mit Aspen Plus V8.6 durchgeführt. Für die Berechnung der Hochdruck-Apparate mit Ausnahme des Reaktors wurde die SRK-Gleichung mit der  $g^E$  Mischungsregel MHV2 und dem UNIFAC-Modell verwendet. Bei niedrigen Drücken ( $< 5$  bar) wurde das NRTL-Modell angewendet und die Gase wurden als Henry-Gase definiert.

Für den Prozess wird ein stöchiometrischer Feed bezüglich  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  eingesetzt. Zusätzlich wird im Reaktor  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von fünf zugegeben. Im Reaktor erfolgt die Umsetzung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , aus der Rückführung, bei  $225^\circ\text{C}$  und 150 bar zu  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  (Gl. 3.7 – 3.9). In dem Reaktor wird ein hoher Umsatz von 97 % erzielt. Der Umsatz wird durch einen Phasenzерfall und ein leicht erhöhtes  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 3,2, bedingt durch die Rückführung, erreicht. Der heiße Produktstrom wird zur Vorheizung der Edukte genutzt. Anschließend wird der Produktstrom weiter bis auf  $35^\circ\text{C}$  abgekühlt und einem Phasenabscheider (P1) zugeführt. Die Temperatur wurde hierbei so gewählt, dass sich möglichst viel  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  und möglichst wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  in der Gasphase befinden. Die nicht umgesetzten Gase werden dem Feed zugeführt. Der flüssige Strom wird auf 2 bar entspannt und erneut in einen Phasenabscheider (P2) geleitet. Die Gase werden komprimiert und dem Feed zugemischt. Der aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  bestehende flüssige Strom wird in einer Rektifikationskolonne mit 20 Stufen und einem Rücklaufverhältnis von 3,5 aufgearbeitet.  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird mit einer Reinheit von 99,98 % ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) als Kopfprodukt erhalten. Etwa 84 % ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) der wässrigen Schwertsiederfraktion, welche noch geringe Mengen an  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $< 0,1$  % ( $\text{kg kg}^{-1}$ )) enthält, werden verdichtet und dem Reaktor zugeführt. Die Menge ist so gewählt, dass das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  beim Reaktoreintritt fünf entspricht. Der geringe  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Anteil in diesem Strom führt zu keiner Verringerung des Umsatzes.



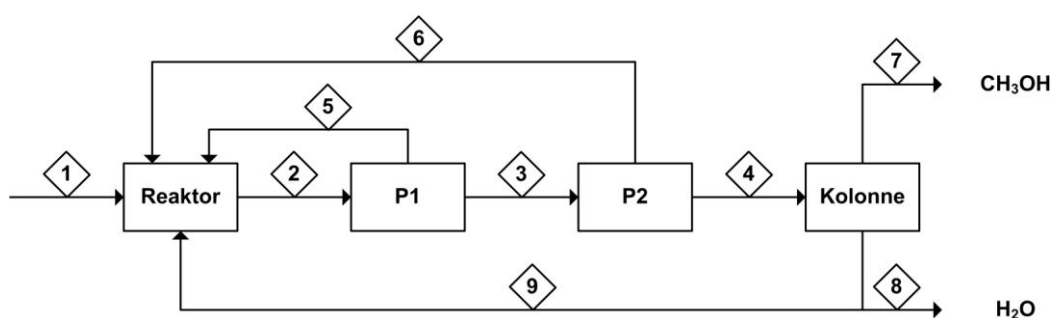


**Abbildung 5.24:** Verfahrenskonzept für die Herstellung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  mit zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Verfahren wurde für eine Nennkapazität von  $100.000 \text{ t a}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$  ausgelegt. Die resultierenden Stoffströme sind in der Tabelle 5.11 aufgelistet und sind nach dem Schema in Abbildung 5.25 nummeriert. Der gesamte Prozess läuft nahezu autotherm ab, der spezifische Energiebedarf betragen  $408 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ .

**Tabelle 5.11:** Übersicht der Stoffströme in  $\text{kg h}^{-1}$  für das Verfahrenskonzept mit zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$ .

	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$
1	2348	17220	-	-	-
2	208	492	12640	43260	4
3	174	482	12640	43260	3
4	0,1	13	12550	43220	-
5	34	10	0,4	0,2	0,6
6	174	469	967	46	3
7	-	-	12510	2	-
8	-	-	38	43220	-
9	-	-	34	36180	-



**Abbildung 5.25:** Schematische Darstellung des Verfahrenskonzepts mit nummerierten Stoffströmen.

Um den Einfluss des zusätzlichen  $\text{H}_2\text{O}$  im Gesamtprozess zu beurteilen wurde der Prozess zusätzlich ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -co-Feed simuliert. Die erhaltenen Stoffströme sind in der Tabelle 5.12 aufgeführt.

**Tabelle 5.12:** Übersicht der Stoffströme in kg h<sup>-1</sup> für das Verfahrenskonzept ohne zusätzliches H<sub>2</sub>O.

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CO
1	2460	18040	-	-	-
2	2222	19220	13020	7117	245
3	74	4203	12900	7105	10
4	-	25	12540	7062	-
5	2148	15020	124	12	235
6	74	4178	364	43	10
7	-	-	12510	2	-
8	-	-	28	7059	-
9	-	-	-	-	-

Ohne das zusätzliche H<sub>2</sub>O sinkt der Umsatz des Reaktors auf 47 % ab. Der geringere Umsatz führt zu größeren Kreislaufströmen, während die Flüssigkeitsströme, durch die geringere H<sub>2</sub>O-Menge, kleiner werden. Die eingesetzten Mengen an H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> steigen leicht an, da durch die größeren Kreislaufströme auch der Purgestrom zunimmt. Der Purgestrom beträgt bei beiden Prozessen 5 % und dient zur Ausschleusung von Inertgasen. Dieser Wert muss je nach Inertgasanteil im Feed und entsprechende Akkumulation im Prozess angepasst werden. Da bei beiden Simulationen keine Inertgase berücksichtigt wurden, fehlt eine entsprechende Optimierung. In Tabelle 5.13 sind die Verhältnisse der Volumenströme der beiden Prozesse aufgelistet.

**Tabelle 5.13:** Verhältnisse der Volumenströme der Prozesse ohne und mit zusätzlichem H<sub>2</sub>O ( $\dot{V}_{ohne} / \dot{V}_{mit}$ ).

1	2	3	4	5	6	7	8
1,05	5,78	0,44	0,39	74,56	1,42	1,00	0,16

Neben dem Einfluss auf die Volumenströme ändern sich bei dem Prozess ohne H<sub>2</sub>O die Spezifikationen der Rektifikationskolonne leicht. Die Stufenzahl beträgt unverändert 20 und

das Rücklaufverhältnis nimmt auf 2,3 ab. Insgesamt sinkt der Energieaufwand des gesamten Prozesses auf  $16 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$  ab.

Der Vergleich der beiden Prozesse zeigt, dass sich der Einsatz von zusätzlichen  $\text{H}_2\text{O}$  durch die kleineren Kreislaufströme lohnt. Im Hinblick auf kleine, dezentralisierte Anlagen zur  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Erzeugung bietet das Konzept große Vorteile, da bei einem Umsatz von 97 % in diesen Anlagen auf eine Rückführung verzichtet werden kann und somit die Investitionskosten sinken.

#### 5.4.4. Modellierung der Dichten

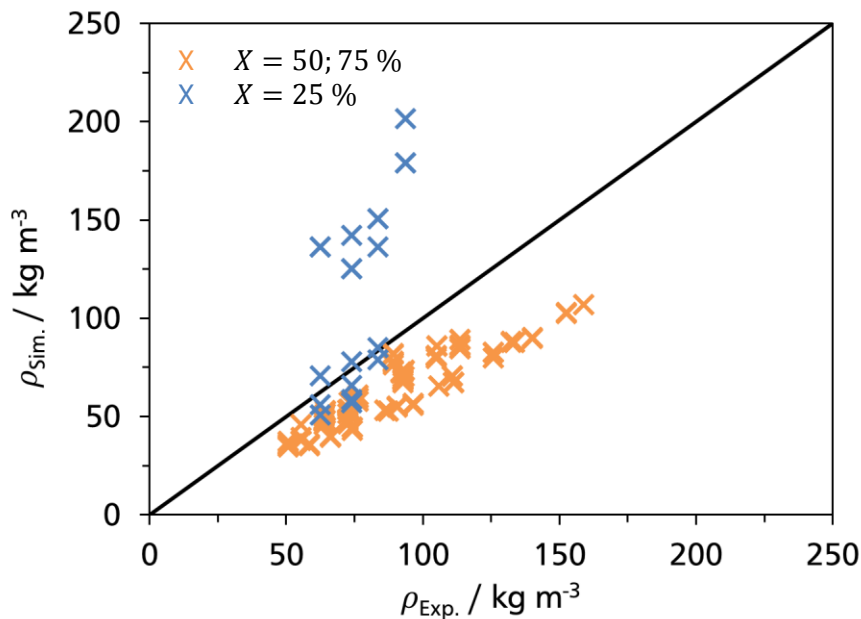
Im Rahmen dieser Arbeit wurden 149 Dichten für sieben verschiedene Zusammensetzungen gemessen. Ein Überblick über den untersuchten Bereich ist in Tabelle 5.14 aufgeführt.

**Tabelle 5.14:** Bereich der Dichtemessungen.

Größe	Minimum	Maximum
$T / ^\circ\text{C}$	66,4	290,9
$p / \text{bar}$	61,7	193,6
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	50,82	158,9
$X / \%$	25,0	75,0
$Rt (x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{CH}_3\text{OH}}) / \text{mol mol}^{-1}$	1,00	2,00
$x_{\text{H}_2}$	0,231	0,644
$x_{\text{CO}_2}$	0,077	0,215
$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	0,071	0,300
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,071	0,462

Der Vergleich des Temperaturbereiches mit den kritischen Temperaturen der beteiligten Stoffe (Tab. 5.3) zeigt, dass die reduzierten Temperaturen  $T_r$  von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei allen Messwerten größer als eins ist. Somit kann die Dichte nicht nach der *COSTALD* Methode (Gl. 3.85 – 3.87), deren Gültigkeitsbereich  $0,25 < T_r < 1$  beträgt berechnet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Dichte ist die Verwendung der angepassten kubischen

Zustandsgleichung *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* . Der Vergleich der experimentellen Dichten mit den berechneten als Paritätsplot in Abbildung 5.26 dargestellt.



**Abbildung 5.26:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Dichten von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und denen des Modells *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* .

Aus Abbildung 5.26 ist ersichtlich, dass die cEOS, mit Ausnahme der Wert bei einem Umsatz von 25 %, nur in der Lage ist die Dichten qualitative zu beschreiben. Die Dichten bei den Umsätzen 50 und 75 % werden im gesamten Bereich unterschätzt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass  $\text{H}_2\text{O}$  bei diesen Bedingungen als Reinstoff flüssig ist und cEOS die Dichten von Flüssigkeiten unterschätzen. Die Überschätzung von einigen Werten bei einem Umsatz von 25 % resultiert aus der schlechten Beschreibung des Phasenverhaltens bei dieser Zusammensetzung. Mit dem Modell wird bei diesen Bedingungen ein zweiphasiges Gemisch berechnet und der Anteil der flüssigen Phase führt zu einer entsprechend höheren berechneten Dichte.

Die Dichten der Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  können im untersuchten Bereich weder mit der *COSTALD* Methode noch mit der angepassten cEOS mit der nötigen Genauigkeit beschrieben werden. Aus diesem Grund wird ein einfaches empirisches Modell (Gl. 5.29 - 5.30) zur Berechnung der Dichten verwendet:

$$\rho_i = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i p \quad \text{Gl. 5.29}$$

$$\rho_{\text{Sim.}} = \left( \sum_i \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 5.30}$$

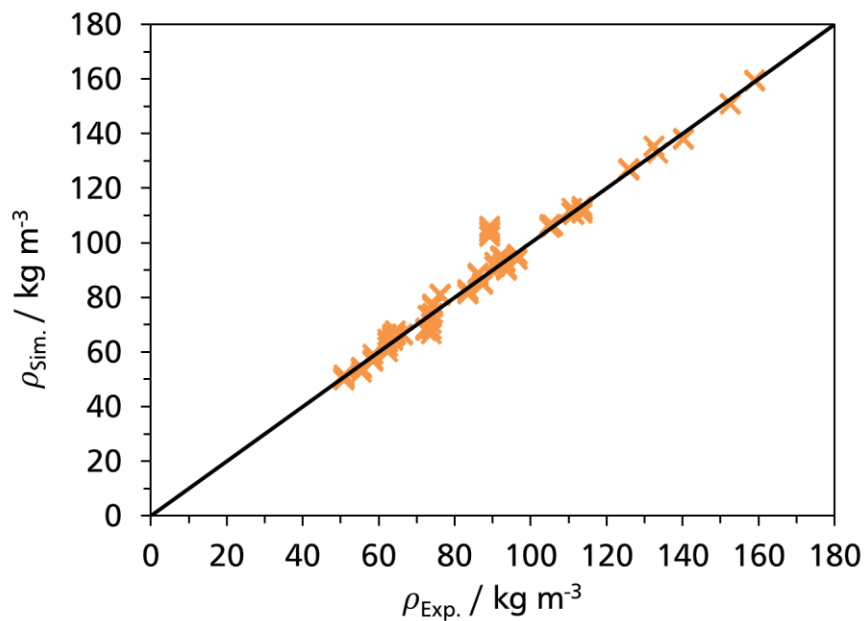
Das Modell beinhaltet drei Parameter für jede Komponente.  $A_i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) ist ein unabhängiger Parameter und  $B_i$  ( $\text{kg } ^\circ\text{C m}^{-3}$ ) beziehungsweise  $C_i$  ( $\text{kg m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ ) geben die Temperaturabhängigkeit beziehungsweise die Druckabhängigkeit wieder. Die Dichte der Mischung  $\rho_{\text{Sim.}}$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) wird aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten  $\rho_i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) reziprok mit den jeweiligen Massenanteilen  $w_i$  ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) berechnet. Die Anpassung der Parameter an die experimentellen Daten erfolgt über eine *least square* Methode (Gl. 5.31), bei der die Funktion  $r^2$  unter Berücksichtigung aller Datenpunkte  $n$  minimiert wird:

$$r^2 = \sum_n (\rho_{\text{Sim.},n} - \rho_{\text{Exp.},n})^2 \quad \text{Gl. 5.31}$$

Die angepassten Parameter sind in Tabelle 5.15 aufgelistet und der Paritätsplot ist in Abbildung 5.27 gezeigt.

**Tabelle 5.15:** Parameter des empirischen Modells zur Beschreibung der Dichte.

Komponente	$A_i / \text{kg m}^{-3}$	$B_i / \text{kg } ^\circ\text{C m}^{-3}$	$C_i / \text{kg m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
H <sub>2</sub>	$-4,037 \cdot 10^{-1}$	$1,441 \cdot 10^{-1}$	$7,192 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	$-8,836 \cdot 10^1$	$2,486 \cdot 10^4$	$6,293 \cdot 10^{-1}$
CH <sub>3</sub> OH	$-5,767 \cdot 10^2$	$8,581 \cdot 10^4$	4,767
H <sub>2</sub> O	$7,994 \cdot 10^1$	$-4,675 \cdot 10^3$	$6,434 \cdot 10^{-1}$



**Abbildung 5.27:** Paritätsplot der experimentell bestimmten Dichten von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und denen des empirischen Modells.

Die Abbildung 5.27 zeigt, dass das empirische Modell die gemessenen Dichten über den gesamten Bereich sehr gut beschreibt. Im Vergleich mit cEOS bietet das Modell auf Grund seiner simplen Struktur den Vorteil, dass keine kubische Gleichung gelöst werden muss und somit kann es einfach in Programme für die Prozesssimulation oder für kinetische Berechnungen eingebaut werden. Der Anwendungsbereich des Modells wird durch die simple Struktur jedoch eingeschränkt. Zum einen enthält das Modell keine Wechselwirkungsparameter. Dies führt dazu, dass alle nicht idealen Wechselwirkungen in den vermeidlichen Reinstoffparametern enthalten sind und somit das Modell nicht in der Lage ist die Dichten von Mischungen mit weniger Komponenten zu beschreiben. Des Weiteren handelt es sich bei den Parametern um reine Modellparameter, die keine physikalische Bedeutung haben. Daraus folgt, dass bei Extrapolationen große Abweichungen zu erwarten sind.

---

## 6. Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Phasenverhalten von ternären Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und von quaternären Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Hinblick auf die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  untersucht. Für die quaternären Mischungen wurden zusätzlich die Dichten bestimmt.

Zur Durchführung der Experimente wurde zunächst eine Sichtzellen-Apparatur aufgebaut und validiert. Die Apparatur eignet sich zur Untersuchung von flüssigen und gasförmigen Stoffen im Bereich von 25 – 350 °C und 1 – 250 bar.

### $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$

Für die Phasenuntersuchungen von ternären Mischungen aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden Zusammensetzungen gewählt, die Rückschlüsse auf das Phasenverhalten bei der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  erlauben. Hierfür wurde eine Hilfsgröße, der pseudo-Umsatz, eingeführt. Der pseudo-Umsatz ist so definiert, dass die Stoffmengenverhältnisse der Komponenten in der ternären Mischung den Stoffmengenverhältnissen einer Reaktionsmischung, bei der  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt werden, entsprechen, wenn der pseudo-Umsatz gleich dem Umsatz dieser Reaktion ist. Die Phasengrenzlinien für Mischungen, die pseudo-Umsätzen von 17, 26 und 50 % entsprechen, wurden im Bereich von 70 bis 190 bar untersucht. Bei allen Mischungen weisen die Phasengrenzlinien ein Maximum in der Temperatur auf. Die Maxima befinden sich zwischen 243 und 289 °C und nehmen mit steigendem pseudo-Umsatz zu. Diese Zunahme ist durch den sinkenden Anteil der gasförmigen Komponente  $\text{CO}_2$  und dem steigenden Anteil der flüssigen Komponenten  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu begründen. Im Allgemeinen finden die Phasenübergänge mit steigendem pseudo-Umsatz bei höheren Temperaturen statt, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden. Des Weiteren wurde der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Phasengrenzlinien untersucht. Hierfür wurde die Hilfsgröße  $R_t$  eingeführt, die das Stoffmengenverhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  beschreibt. Für die selektive Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  besitzt  $R_t$  einen Wert von eins. Durch die Bildung von  $\text{CO}$  über die RWGS-Reaktion kann  $R_t$  größere Werte annehmen. Zur Abschätzung des Einflusses dieser Nebenreaktion auf das Phasenverhalten wurden zusätzliche Mischungen, die den pseudo-Umsätzen von 17, 25 und 50 % mit einem  $R_t$ -Wert von 1,5 entsprechen, untersucht. Die Steigerung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteils führt, ähnlich wie ein steigender pseudo-Umsatz, zu höheren Temperaturen der Phasenübergänge, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden. Die Temperaturmaxima dieser Mischungen befinden sich im Bereich von 249 bis 305 °C.



---

## H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O

Bei den quaternären Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O wurden Zusammensetzungen untersucht, die Umsätzen von 25, 50 und 75 % mit einem *Rt*-Wert von eins entsprechen. Zusätzlich wurden bei 75 % Umsatz die *Rt*-Werte 1,5 und 2,0 sowie bei 50 % der *Rt*-Wert 1,5 untersucht. Die Temperaturen der Phasengrenzlinien zeigen ähnliche Abhängigkeiten, wie die der ternären Mischungen. Mit steigendem Umsatz und steigendem *Rt*-Wert nehmen die Temperaturen der Phasenübergängen, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden, zu. Die Abhängigkeit vom Umsatz ist bei den quaternären Mischungen deutlich stärker ausgeprägt, da auf Grund der Stöchiometrie der Anteil der gasförmigen Komponenten H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> stärker vom Umsatz abhängt. Der Vergleich der Phasengrenzlinien zwischen den ternären und den quaternären Mischungen zeigt, dass die Zugabe von H<sub>2</sub>, wie erwartet, zu geringeren Temperaturen der Phasenübergänge, wenn sie bei den gleichen Drücken verglichen werden, führt. Der Effekt nimmt mit steigendem Umsatz beziehungsweise pseudo-Umsatz ab. Im Gegensatz zu den ternären Mischungen weisen die quaternären Mischungen im untersuchten Bereich von 66 bis 290 °C und 62 bis 193 bar keine Temperaturmaxima auf. Die Temperaturen der Phasengrenzlinien nehmen im gesamten Bereich mit steigendem Druck zu.

## Modellierung Dichte

Von den quaternären Mischungen wurden im einphasigen Bereich die Dichten bestimmt. Insgesamt wurden 149 Dichten im Bereich von 66 bis 291 °C und 62 bis 194 bar für 6 verschiedene Mischungen gemessen. Die Dichten nehmen Werte von 51 bis 159 kg m<sup>-3</sup> an. Eine Beschreibung der Dichten mit einer cEOS ist nur qualitativ möglich. Die cEOS unterschätzt die Dichte der Mischung nahezu im gesamten Bereich. Die Dichte wird nur in den Bereichen, in denen die cEOS eine zweiphasige Mischung vorhersagt, überschätzt. Der Grund für die schlechte Beschreibung der Dichte ist vermutlich, dass H<sub>2</sub>O als Reinstoff im untersuchten Bereich als Flüssigkeit vorliegt und cEOS die Dichten von Flüssigkeiten unterschätzen. Für eine bessere Beschreibung der Dichten wurde ein empirisches Modell eingeführt. Das Modell beinhaltet drei Parameter pro Komponente, einen unabhängigen und je einen Parameter für die Druck- und die Temperaturabhängigkeit. Die Parameter wurden an die experimentellen Daten angepasst. Das Modell ist in der Lage die Dichten im gesamten Bereich zu beschreiben.

---

## Modellierung $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$

Die Phasengrenzlinien der quaternären Mischungen wurden mit cEOS modelliert. Eine gute Übereinstimmung der simulierten Phasengrenzlinien mit den experimentellen Daten konnte mit Wechselwirkungsparametern aus der Literatur nicht erreicht werden. Deshalb wurden die Wechselwirkungsparameter der SRK-Gleichung schrittweise an das System angepasst. Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$* , welches temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter enthält und die *Mathias* alpha-Funktion nutzt, konnte ein Modell entwickelt werden, welches in der Lage ist die experimentell bestimmten Phasengrenzlinien der Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu beschreiben. Durch die temperaturabhängigen Parameter besitzt das Modell nur einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich. Unterhalb von 175 °C weist das Modell starke Abweichung zu den experimentellen Daten auf.

## Modellanwendung GG

Das entwickelte Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  wurde angewendet, um den Einfluss eines Phasenzfalls auf die Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus einem stöchiometrischen Gemisches aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu untersuchen. Da bei der Reaktion als Nebenprodukt CO auftreten kann wurde das Modell um die Wechselwirkungsparameter der CO-Paare, aus der Literatur, erweitert. Im betrachteten Bereich betragen die Selektivitäten zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  über 95 %. Somit ist der Einfluss dieser Parameter auf das Modell sehr gering. Der temperaturabhängige Gleichgewichtsumsatz wurde bei 125, 150 und 175 bar betrachtet. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Gleichgewichtsumsatz bei allen Drücken zu. Unterhalb einer bestimmten Temperatur steigt der Umsatz sprunghaft durch die Ausbildung einer flüssigen Phase an. Diese Temperatur nimmt mit steigendem Druck zu und beträgt 202 °C bei 125 bar, 216 °C bei 150 bar und 229 °C bei 175 bar. Der Umsatz steigt bei allen Drücken von etwa 55 % auf über 90 % an. Neben dem Druck wurde auch der Einfluss von zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Hierfür wurde zu der Ausgangsmischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  noch  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. Untersucht wurden Mischungen bei denen das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  eins und fünf betragen. Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  führt dazu, dass der Phasenzfall bei höheren Temperaturen einsetzt. Darüber hinaus verringert  $\text{H}_2\text{O}$  den Gleichgewichtsumsatz im einphasigen Bereich. Im zweiphasigen Bereich führt der Phasenzfall zu einer Steigerung des Gleichgewichtsumsatzes. Ein Umsatz von über 90 % kann ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  unterhalb von 215 °C und mit Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von eins unter 218 °C beziehungsweise von fünf unter 227 °C erreicht werden.

---

## Verfahrensvorschlag

Auf Basis der Gleichgewichtsuntersuchungen wurde ein Verfahrensvorschlag zur Herstellung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  entwickelt. Das Verfahren umfasst eine einstufige Umsetzung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  und eine dreistufige Aufarbeitung. Der Prozess zeichnet sich durch einen sehr hohen Umsatz von 97 % und daraus resultierende geringe Kreislaufströme aus. Der hohe Umsatz wird durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  von fünf im Reaktor erreicht. Der Reaktor wird bei 225 °C und 150 bar betrieben. Ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt der Umsatz bei diesen Bedingungen nur 47 %. Nach dem Reaktor wird der Produktstrom auf 35 °C abgekühlt und nicht umgesetzte Edukte werden nach einer Phasenabscheidung zurückgeführt. Die Phasenabscheidung wird zweistufig bei 150 und bei 2 bar durchgeführt. Die Auftrennung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt in einer Rektifikationskolonne mit 20 Stufen bei einem Rücklaufverhältnis von 3,5.  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird in diesem Prozess mit einer Reinheit von 99,98 % ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) erhalten. Das am Sumpf der Kolonne anfallende  $\text{H}_2\text{O}$  wird zu einem großen Teil in den Reaktor zurückgeführt um das Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  zu erreichen. Für eine Anlage mit einer Nennkapazität von  $100.000 \text{ t a}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  ist der Prozess nahezu autotherm und der spezifische Energieaufwand beträgt  $408 \text{ Wh kg}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{OH}$ . Bei einem vergleichbaren Prozess ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$  ist der Energieaufwand mit  $16 \text{ Wh kg}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  geringer. Die Kreislaufströme werden jedoch um den Faktor 6 beziehungsweise 75 größer und wodurch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  einen Vorteil bietet. Neben dem Einsatz bei großen  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Anlagen kann das Konzept für kleine, dezentralisierte Anlagen genutzt werden. Bei diesen kleinen Anlagen kann auf eine Rückführung der Edukte verzichtet werden, wodurch der Platzbedarf und die Investitionskosten sinken.

---

## 7. Ausblick

---

In dieser Arbeit wurden nur das Phasenverhalten von quaternäre Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. In zukünftigen Arbeiten sollten die Mischungen um weitere Komponenten erweitert werden. Das wichtigste Nebenprodukt bei der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Synthese aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ist  $\text{CO}$ , welches über die RWGS-Reaktion gebildet wird. Zusätzlich können noch weitere Nebenprodukte wie höhere Alkohole, Ether, Ester, Kohlenwasserstoffe und Ketone in Spuren entstehen. In technischen Prozessen mit Rückführung können sich diese Produkte akkumulieren und das Phasengleichgewicht beeinflussen. Dieser Einfluss sollte evaluiert werden und das Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  sollte um die entsprechenden Wechselwirkungsparameter erweitert werden. Des Weiteren sollten Versuche durchgeführt werden, bei denen das  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis variiert wird. Arbeiten abseits des stöchiometrischen Verhältnisses können sich aus kinetischen oder wirtschaftlichen Gründen, durch einen vollständigen  $\text{H}_2$ -Umsatz, anbieten.

Der Entwicklung von hochaktiven Katalysatoren ist ein weiterer wichtiger Aspekt. Das Auftreten eines Phasenzerfalls während der Reaktion wird durch niedrige Temperatur und hohe Drücke begünstigt. Außerdem muss ein entsprechender Umsatz erreicht werden. Hochaktive Katalysatoren ermöglichen das Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen und somit bei geringeren Drücken, was zu einer Reduzierung der Kosten führt. Ebenfalls sollte die Stabilität der Katalysatoren in der flüssigen Phase untersucht werden.

Weitere Arbeiten sollten sich mit der Bestimmung der Kinetik befassen. Hierbei ist insbesondere der Einfluss des Phasenzerfalls auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein entscheidender Faktor. Die entstehende flüssige Phase kann den Katalysator benetzen und zu Transportlimitierungen führen. Neben einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit kann diese Limitierung die Nebenproduktbildung begünstigen, wenn die Verweilzeit von  $\text{CH}_3\text{OH}$  am Katalysator erhöht wird und dadurch Folgereaktion stattfinden. Aus den Ergebnissen der kinetischen Arbeiten sollten mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu den Phasengleichgewichten ein Modell entwickelt werden, welches in der Lage ist, gleichzeitig die Kinetik und das Phasenverhalten zu beschreiben.

Der vorgeschlagene Prozess mit zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$  sollte in einem Miniplant untersucht werden. Hierbei sollten vor allem die Reaktionsführung des dreiphasigen Systems bestehend aus dem Katalysator, der flüssigen und der gasförmigen Phase und die Nebenproduktbildung untersucht werden.

---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [Ala-2004] A. Valtz, A. Chapoy, C. Coquelet, P. Paricaud, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 226, 333-344. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.10.013
- [Asp-V86] Aspen Plus, Simulationssoftware, Version 8.6, Aspen Technology Incorporation.
- [Bae-2013] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, 2nd ed., Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [Bai-1999] A. Baiker, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 453-474. DOI: 10.1021/cr970090z
- [Bam-2000] A. Bamberger, G. Sieder, G. Maurer, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 97-110. DOI: 10.1016/S0896-8446(99)00054-6
- [Baz-2004] A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, J. W. Magee, E. A. Bazaev, A. E. Ramazanov, A. A. Abdurashidova, *Int. J. Thermophys.* **2004**, 25, 805-838. DOI: 10.1023/B:IJOT.0000034238.64651.32
- [Ben-2012] J. G. van Bennekom, J. G. M. Winkelman, R. H. Venderbosch, S. D. G. B. Nieland, H. J. Heeres, *Ind. Chem. Res.* **2012**, 51, 12233-12243. DOI: 10.1021/ie3017362
- [Ben-2013] J. G. van Bennekom, R. H. Venderbosch, J. G. M. Winkelman, E. Wilbers, D. Assink, K. P. J. Lemmens, H. J. Heeres, *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 87, 204-208. DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.013
- [Bez-2004] K. Bezanehtak, F. Dehghani, N. R. Foster, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 430-434. DOI: 10.1021/jc0301491
- [Bos-2015] M. J. Bos, D. W. F. Brilman, *Chem. Eng. J.* **2015**, 278, 527-532. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.059
- [Cha-1985] T. Chang, R. W. Rousseau, *Fluid Phase Equilib.* **1985**, 23, 243-258. DOI: 10.1016/0378-3812(85)90009-3
- [Cha-1997] C. J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko, K.-L. Chiu, *Fluid Phase Equilib.* **1997**, 131, 243-258. DOI: 10.1016/S0378-3812(96)03208-6
- [Chi-1987] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 333-338. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84123-8

- 
- [Con-2005] J. P. O'Connell, J. M. Haile, *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*, Cambridge University Press, **2005**.
- [Coq-2005] C. Coquelet, A. Valtz, D. Richon, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 412-418.  
DOI: 10.1021/je049691v
- [Cri-2018] <http://carbonrecycling.is/> (Aufgerufen am 29.06.2018)
- [Dah-1990] S. Dahl, M. L. Michelsen, *AlChE J.* **1990**, 36, 1829-1836.  
DOI: 10.1002/aic.690361207
- [Dan-2018] S. Dang, H. Yanh, P. Gao, H. Wang, Y. Li, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today* **2018**, (in press). DOI: 10.1016/j.cattod.2018.04.021
- [Den-1982] B. Denise, R. P. A. Sneed, C. Hamon, *J. Mol. Catal.* **1982**, 17, 359-366.  
DOI: 10.1016/0304-5102(82)85047-5
- [Des-2005] C. Descamps, C. Coquelet, C. Bouallou, D. Richon, *Thermochim Acta* **2005**, 430, 1-7. DOI: 10.1016/j.tca.2004.12.001
- [Doh-2012] R. Dohrn, J. M. S. Fonseca, S. Peper, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2012**, 3, 343-367. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081008
- [Ell-1989] D. J. Elliott, F. Pennella, *J. Catal.* **1989**, 119, 359-367.  
DOI: 10.1016/0021-9517(89)90166-8
- [Fen-1996] A. Fenghour, W. A. Wakeham, J. T. R. Watson, *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, 28, 433-446. DOI: 10.1006/jcht.1996.0043
- [Gai-2016] R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.* **2016**, 343, 127-132.  
DOI: 10.1016/j.jcat.2016.02.005
- [Gme-2009] J. Gmehling, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 731-747.  
DOI: 10.1016/j.jct.2008.12.007
- [Gme-2012] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [Goe-1995] H. Göhna, P. König, EP 0682002B1, **1995**.
- [Goe-2014] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7995-8048. DOI: 10.1039/c4cs00122b

- 
- [Han-1979] R. W. Hankinson, G. H. Thomson, *AIChE J.* **1979**, 25, 653-663.  
DOI: 10.1002/aic.690250412
- [Han-1991] H. K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, J. Gmeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2355-2358. DOI: 10.1021/ie00058a017
- [Ipa-1945] V. N. Ipatieff, G. S. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2168-2171.  
DOI: 10.1021/ja01228a032
- [Jad-2014] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 2557-2567. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.03.005
- [Jar-2004] C. Jarne, S. T. Blanco, M. Artal, E. Rauzy, S. Otin, I. Velasco, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 216, 85-93. DOI: 10.1016/j.fluid.2003.10.001
- [Ke-2001] J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3661-3670. DOI: 10.1021/ja003446o
- [Kin-1992] M. B. King, A. Mubarak, J. D. Kim, T. R. Bott, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 296-302. DOI: 10.1016/0896-8446(92)90021-B
- [Kom-2016] B. Kommoß, *Dissertation*, TU Darmstadt **2016**.
- [Kon-1980] P. H. van Konynenburg, R. L. Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1980**, 298, 495-540. DOI: 10.1098/rsta.1980.0266
- [Kop-2018] <https://www.kopernikus-projekte.de> (Aufgerufen am 29.06.2018)
- [Lee-1996] S. T. Lee, T. S. Reighard, S. V. Olesik, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 122, 223-241.  
DOI: 10.1016/0378-3812(96)03038-5
- [Leu-1991] A.-D. Leu, S. Y.-K. Chung, D. B. Robinson, *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, 23, 979-985. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80178-8
- [Lev-2004] G. Levitin, D. Bush, C. A. Eckert, D. W. Hess, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 599-606. DOI: 10.1021/je0302351
- [Li-2012] Y. Li, R. T. Johns, K. Ahmadi, *Fluid Phase Equilib.* **2012**, 316, 85-97.  
DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.005
- [Liu-1996] Q. Liu, F. Takemura, A. Yabe, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1141-1143.  
DOI: 10.1021/je9601321

- 
- [Liu-2003] J. Liu, Z. Qin, G. Wang, X. Hou, J. Wang, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 1610-1613. DOI: 10.1021/je034127q
- [Liu-2018] W.-C. Liu, J. Baek, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2018**, 61, 530-541. DOI: 10.1007/s11244-018-0907-4
- [Lop-2008] Z. K. Lopez-Castillo, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 570-576. DOI: 10.1021/ie070105b
- [Mat-1983] P. M. Mathias, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, 22, 385-391. DOI: 10.1021/i200022a008
- [Mor-2001] D. R. Morris, L. Yang, F. Giraudeau, X. Sun, F. R. Steward, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1043-1046. DOI: 10.1039/b007732l
- [Nai-2008] P. Naidoo, D. Ramjugernath, J. D. Raal, *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 269, 104-112. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.05.002
- [Nig-1989] J. A. Nighswander, N. Kalogerakls, A. K. Mehrotra, *J. Chem. Eng. Data* **1989**, 34, 355-360. DOI: 10.1021/je00057a027
- [Nis-2018] <https://webbook.nist.gov/> (Aufgerufen am 23.03.2018)
- [Ola-2009] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2nd ed., Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [Ott-2012] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol*, in *Ullmanns 's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [Pur-1996] Purwanto, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, H. Delmas, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1414-1417. DOI: 10.1021/je960024e
- [Qin-2008] J. Qin, R. J. Rosenbauer, Z. Duan, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 1246-1249. DOI: 10.1021/je700473e
- [Ram-1982] E. Ramaroson, R. Kieffer, A. Kiennemann, *Appl. Catal.* **1982**, 4, 281-286. DOI: 10.1016/0166-9834(82)80111-5
- [Rei-1996] T. S. Reighard, S. T. Lee, S. V. Olesik, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 123, 215-230. DOI: 10.1016/S0378-3812(96)90029-1



- 
- [Rey-2017] H. Reymond, V. Amado-Blanco, A. Lauper, P. R. von Rohr, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1166-1174. DOI: 10.1002/cssc.201601361
- [Rie-2007] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage ed., Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**.
- [Rob-1990] W. R. A. M. Robinson, J. C. Mol, *Appl. Catal.* **1990**, *63*, 165-179. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81713-3
- [Sch-2012] N. Schüler, K. Hecht, M. Kraut, R. Dittmeyer, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2304-2308. DOI: 10.1021/je300332b
- [Sen-1998] P. Sentenac, Y. Bur, E. Rauzy, C. Berro, *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 592-600. DOI: 10.1021/je970297p
- [She-2017] D. Sheldon, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2017**, *61*, 172–182. DOI: 10.1595/205651317X695622
- [Smi-1984] K. J. Smith, R. B. Anderson, *J. Catal.* **1984**, *85*, 428-436. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90232-X
- [Sug-2005] T. Sugahara, S. Murayama, S. Hashimoto, K. Ohgaki, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *233*, 190-193. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.05.006
- [Suz-1990] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R. L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 63-66. DOI: 10.1021/je00059a020
- [Tak-1964] S. Takenouchi, G. C. Kennedy, *American Journal of Science* **1964**, *262*, 1055-1074.
- [Ten-1997] H. Teng, A. Yamasaki, M.-K. Chun, H. Lee, *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1301-1310. DOI: 10.1006/jcht.1997.0249
- [Tsa-1981] C. Y. Tsang, W. B. Streett, *Chem. Eng. Sci.* **1981**, *36*, 993-1000.
- [Uni-2018] <http://unifac.ddbst.de/> (Aufgerufen am 02.07.2018)
- [Vic-2001] J. Vicente H. d 'Angelo, A. Z. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 671-674. DOI: 10.1021/je000189u
- [Wag-2017] K. Wagemann, F. Ausfelder, *E-Fuels – Mehr als eine Option*, Dechema e.V., Frankfurt am Main, **2017**.

- 
- [Won-1992-1] D. S. H. Wonh, S. I. Sandler, *AIChE J.* **1992**, 38, 671-680.  
DOI: 10.1002/aic.690380505
- [Won-1992-2] D. S. H. Wong, H. Orbey, S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31,  
2033-2039. DOI: 10.1021/ie00008a027
- [Xia-2004] J. Xia, M. Jödecke, A. P.-S. Kamps, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49,  
1756-1759. DOI: 10.1021/je049803i
- [Xie-2005] X. Xie, J. S. Brown, D. Bush, C. A. Eckert, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50,  
780-783. DOI: 10.1021/je0498614
- [Yok-2003] H. Yokoyama, M. Uematsu, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 813-823.  
DOI: 10.1016/S0021-9614(03)00021-1
- [Yoo-1993] J.-H. Yoon, M.-K. Chun, W.-H. Hong, H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32,  
2881-2887. DOI: 10.1021/ie00023a061
- [Zev-2007] L. Zevnik, J. Levec, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 41, 335-342.  
DOI: 10.1016/j.supflu.2006.12.005

## 9. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\Delta g_{f,i}^\emptyset$	Molare Standard-Gibbs-Bildungsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$f_i^\alpha$	Fugazität der Komponente $i$ in der Phase $\alpha$	bar
$p_i^S$	Dampfdruck der Komponente $i$	bar
$v_k^{(i)}$	Anzahl der funktionellen Gruppen $k$ in der Komponente $i$	-
$\gamma_i^C$	Kombinatorischer Anteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente $i$ des UNIFAC Modells	-
$\gamma_i^R$	Restanteil des Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$ des UNIFAC Modells	-
$\Gamma_k$	Aktivitätskoeffizient der Gruppe $k$	-
$\Delta_R H^\emptyset$	Standardreaktionsenthalpie bei 25 °C und 1,013 bar	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta g_{ji}$	Binärer Parameter des NRTL Modells	K
$\Theta_m$	Oberflächenanteil der Gruppe $m$	-
$\Psi_{nm}$	Binärer Parameter des UNIFAC Modells	-
$A_i$	Unabhängiger Parameter des Dichte-Modells	$\text{kg m}^{-3}$
$B_i$	Temperaturabhängiger Parameter des Dichte-Modells	$\text{kg } ^\circ\text{C m}^{-3}$
$C_i$	Druckabhängiger Parameter des Dichte-Modells	$\text{kg m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
$K_i$	$K$ -Faktor der Komponente $i$	-
$PF_i$	Poynting-Faktor der Komponente $i$	-
$Q_k$	Relative Van-der-Waals Oberfläche der Gruppe $k$	-
$R_k$	Relatives Van-der-Waals Volumen der Gruppe $k$	-
$S_i$	Selektivität zur Komponente $i$	-
$T_c$	Kritische Temperatur	$^\circ\text{C}$
$T_r$	Reduzierte Temperatur	-
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
$V_i, V'_i, F_i$	Parameter der Komponente $i$ des UNIFAC Modells	-

$X_m$	Stoffmengenanteil der Gruppe $m$	-
$a^R$	Realanteil der molaren Helmholtz-Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$a_{nm}$	Binärer Interaktionsparameter der Gruppen $n$ und $m$ des UNIFAC Modells	K
$b_{nm}$	Binärer Interaktionsparameter der Gruppen $n$ und $m$ des UNIFAC Modells	-
$c_{nm}$	Binärer Interaktionsparameter der Gruppen $n$ und $m$ des UNIFAC Modells	$\text{K}^{-1}$
$g^E$	Molare freie Exzess-Enthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k_{ij}$	Binärer Interaktionsparameter	-
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg h}^{-1}$
$m_i$	Masse der Komponente $i$	g
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol h}^{-1}$
$p_c$	Kritischer Druck	bar
$p^{ref}$	Referenzdruck	bar
$q_1, q_2$	Parameter in $g^E$ -Mischungsregeln	-
$q_i$	Relative Van-der-Waals Oberfläche der Komponente $i$	-
$r_i$	Relatives Van-der-Waals Volumen der Komponente $i$	-
$v^*$	Charakteristisches Volumen im COSTALD-Modell	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$wf_n$	Gewichtungsfaktor der Gruppe $n$	-
$w_i$	Massenanteil der Komponente $i$	$\text{kg kg}^{-1}$
$x_{vap}$	Molarer Anteil der Gasphase	$\text{mol mol}^{-1}$
$z_i$	Stoffmengenanteil der Komponente $i$	$\text{mol mol}^{-1}$
$\alpha_{ji}, \tau_{ji}, G_{ji}$	Binäre Parameter des NRTL Modells	-
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$	-
$\mu_i$	Chemisches Potential der Komponente $i$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\sigma_P$	Fehler im Parameter P	Einheit des Parameters
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$	-
$\phi_i$	Hilfsgröße	-

$a$	Kohäsionsdruck	$\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$
$b$	Kovolumen	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$G$	Gibbs-Energie	$\text{kJ}$
$n$	Stoffmenge	$\text{mol}$
$p$	Druck	$\text{bar}$
$R$	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Rt$	Verhältnis der Stoffmengenanteile von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{mol mol}^{-1}$
$SF$	Stöchiometrisches Verhältnis von $\text{H}_2$ zu $\text{CO}_x$	$\text{mol mol}^{-1}$
$T$	Temperatur	$^\circ\text{C}$
$u$	Inverse Packungsdichte	-
$U$	Anzahl der Umdrehungen der Spindelpresse	-
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$X$	Umsatz	-
$X'$	Pseudo-Umsatz	-
$x_i$	Stoffmengenanteil der Komponente $i$ in der flüssigen Phase	$\text{mol mol}^{-1}$
$y_i$	Stoffmengenanteil der Komponente $i$ in der gasförmigen Phase	$\text{mol mol}^{-1}$
$S$	Summe der Stoffmengenanteile	-
$v$	Molares Volumen	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\eta$	Parameter der Mathias-alpha-Funktion	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\omega$	Azentrischer Faktor	-

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
cEOS	Kubische Zustandsgleichung
COSTALD	Corresponding State Liquid Density
CRI	Carbon Recycling International
Exp.	Experiment
GG	Gleichgewicht
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HV	Huron-Vidal
ICI	Imperial Chemical Industries
LCEP	Unterer kritischer Endpunkt
LL	Flüssig-flüssig-Mischung
LLE	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht
LOGIC	Liquid-Out Gas-In Concept
MHV2	Michelsen-Huron-Vidal
MTA	Methanol to aromatics
MTG	Methanol to gasoline
MTO	Methanol to olefins
NC	Anzahl der Komponenten
NDG	Anzahl der Datengruppen
NIST	National Institute of Standards and Technology
NP	Anzahl der Datenpunkte
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
PR	Peng-Robinson
PRWS	Peng-Robinson Zustandsgleichung mit der Wong-Sandler Mischungsregel
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
RWGS	Reverse watergas shift
Sim.	Simulation
SLE	Fest-flüssig-Gleichgewicht
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UCEP	Oberer kritischer Endpunkt
UCST	Obere kritische Lösungstemperatur

---

UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
VL	Gas-flüssig-Mischung
VLE	Gas-flüssig-Gleichgewicht
VLLE	Gas-flüssig-flüssig-Gleichgewicht
WGS	Watergas shift
WS	Wong-Sandler

## 10. Anhang

### 10.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 10.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	Westfalen AG	99,995 %
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Sigma-Aldrich	>99,9 %
Kohlenstoffdioxid in Wasserstoff	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Westfalen AG	25,00 ± 1,25 % CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub>

### 10.2. Dampfdruckkurve von H<sub>2</sub>O

Tabelle 10.2: Experimentell bestimmte Daten der Dampfdruckkurve von H<sub>2</sub>O.

$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
104,2	1,5
123,8	1,8
148,2	3,9
172,6	7,7
197,5	14,1
222,4	23,7
246,9	37,9
247,3	37,8
271,4	57,5

### 10.3. Dichten von Mischungen aus CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O

Tabelle 10.3: Dichte von Mischungen aus CH<sub>3</sub>OH H<sub>2</sub>O bei 25 °C [Coq-2005].

$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\rho_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} / \text{kg m}^{-3}$
0,9200	800,1
0,8419	813,88
0,7599	829,11
0,6794	844,62
0,6013	860,25
0,5201	876,94
0,4400	894,14



0,3593	911,85
0,2799	929,54
0,2000	947,37
0,1199	965,23
0,0397	985,01

$$\rho_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = -210,47x_{\text{CH}_3\text{OH}} + 989,22 \quad \text{Gl. 10.1}$$

#### 10.4. Experimentelle Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O

**Tabelle 10.4:** Phasenübergänge der Mischungen aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $R_t = 0,33$ .

$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,403	0,448	0,149	26,1	67,1
0,403	0,448	0,149	63,3	130,0
0,538	0,347	0,115	53,2	165,5
0,538	0,347	0,115	60,2	169,3
0,538	0,347	0,115	70,1	176,7

**Tabelle 10.5:** Phasenübergänge der Mischungen aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $R_t = 1,00$ .

$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,706	0,147	0,147	222,1	70,4
0,706	0,147	0,147	243,1	83,0
0,706	0,147	0,147	236,4	127
0,706	0,147	0,147	232,3	188,8
0,589	0,205	0,205	246,2	73,0
0,589	0,205	0,205	269,1	104,7
0,589	0,205	0,205	276,3	127,9
0,590	0,205	0,205	263,4	157,0
0,611	0,195	0,195	251,0	191,1
0,334	0,333	0,333	258,4	69,8
0,333	0,334	0,334	281,0	100,4
0,334	0,333	0,333	284,0	107,7
0,334	0,333	0,333	289,2	136,9
0,333	0,334	0,334	274,1	145,5
0,333	0,333	0,333	269,1	150,8
0,333	0,334	0,334	246,3	178,5

**Tabelle 10.6:** Phasenübergänge der Mischungen aus CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $Rt = 1,50$ .

$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,672	0,131	0,197	243,0	75,3
0,658	0,137	0,205	249,2	108,0
0,657	0,137	0,206	249,3	126,1
0,657	0,137	0,206	249,1	183,3
0,658	0,137	0,205	248,1	204,8
0,546	0,182	0,273	243,4	65,2
0,543	0,183	0,274	250,2	67,9
0,546	0,182	0,272	252,3	71,5
0,546	0,182	0,272	259,4	74,7
0,545	0,182	0,273	261,1	81,9
0,545	0,182	0,273	269,0	107,0
0,546	0,182	0,273	277,2	132,7
0,546	0,182	0,273	275,2	162,8
0,555	0,178	0,267	259,3	221,3
0,565	0,174	0,261	258,0	232,6

### 10.5. Experimentelle Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O

**Tabelle 10.7:** Phasenübergänge der Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $Rt = 1,00$ .

$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,642	0,214	0,072	0,072	65,9	105,1
0,643	0,214	0,071	0,071	77,4	124,3
0,644	0,215	0,071	0,071	99,0	150,5
0,642	0,214	0,072	0,072	115,1	172,7
0,500	0,167	0,167	0,167	121,6	69,5
0,499	0,166	0,167	0,167	170,7	97,9
0,500	0,167	0,167	0,167	190,1	114,8
0,500	0,167	0,166	0,166	219,7	157,0
0,500	0,167	0,167	0,167	222,9	182,2
0,300	0,100	0,300	0,300	205,7	61,5
0,301	0,100	0,300	0,300	241,3	95,9
0,300	0,100	0,300	0,300	257,5	128,6
0,300	0,100	0,300	0,300	269,1	162,8
0,307	0,102	0,296	0,296	275,2	192,6

**Tabelle 10.8:** Phasenübergänge der Mischungen aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $Rt = 1,50$ .

$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,462	0,154	0,154	0,230	177,1	70,2
0,461	0,154	0,154	0,231	198,3	96,3
0,462	0,154	0,154	0,230	226,5	131,5
0,462	0,154	0,154	0,230	237,6	158,6
0,462	0,154	0,154	0,231	247,7	180,1
0,261	0,087	0,261	0,391	238,5	73,2
0,261	0,087	0,261	0,392	257,4	99,0
0,261	0,087	0,261	0,391	270,8	121,9
0,261	0,087	0,261	0,391	282,5	158,3
0,261	0,087	0,261	0,391	287,1	177,7

**Tabelle 10.9:** Phasenübergänge der Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $Rt = 2,00$ .

$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,231	0,077	0,277	0,416	253,1	80,7
0,231	0,077	0,277	0,415	269,7	104,2
0,231	0,077	0,277	0,416	278,7	124,5
0,231	0,077	0,277	0,415	285,9	144,8
0,231	0,077	0,277	0,416	289,8	152,7
0,428	0,143	0,143	0,286	203,4	101,2
0,429	0,143	0,143	0,285	231,5	146,6
0,428	0,143	0,143	0,286	240,3	166,9
0,429	0,143	0,143	0,285	248,9	185,7

## 10.6. Modellierte Daten der Phasenuntersuchungen von Mischungen aus $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 10.10:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $X = 25 \%$  und  $Rt = 1,0$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$y_{\text{H}_2}$	$y_{\text{CO}_2}$	$y_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$
0,005	0,003	0,222	0,770	0,643	0,214	0,071	0,071	65,9	105,1
0,007	0,004	0,229	0,761	0,643	0,214	0,071	0,071	77,4	124,3
0,009	0,005	0,234	0,753	0,643	0,214	0,071	0,071	99,0	150,5
0,011	0,006	0,238	0,746	0,643	0,214	0,071	0,071	115,1	172,7

**Tabelle 10.11:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $Rt = 1,0$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,004	0,002	0,260	0,733	0,500	0,167	0,167	0,166	121,6	69,5
0,007	0,004	0,277	0,711	0,501	0,167	0,166	0,165	170,7	97,9
0,010	0,006	0,284	0,700	0,502	0,167	0,166	0,165	190,1	114,8
0,016	0,009	0,296	0,678	0,501	0,167	0,167	0,166	219,7	157,0
0,021	0,011	0,303	0,665	0,501	0,167	0,166	0,165	222,9	182,2

**Tabelle 10.12:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $Rt = 1,0$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,004	0,002	0,297	0,697	0,301	0,100	0,300	0,299	205,7	61,5
0,009	0,005	0,324	0,663	0,301	0,100	0,300	0,299	241,3	95,9
0,016	0,008	0,345	0,631	0,305	0,102	0,299	0,294	257,7	128,6
0,026	0,013	0,357	0,605	0,303	0,101	0,299	0,297	269,1	162,8
0,037	0,018	0,366	0,580	0,303	0,101	0,299	0,296	275,2	192,6

**Tabelle 10.13:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $Rt = 1,5$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,003	0,002	0,173	0,822	0,462	0,154	0,154	0,230	177,1	70,2
0,006	0,003	0,186	0,806	0,463	0,154	0,154	0,230	198,3	96,3
0,009	0,004	0,198	0,789	0,462	0,154	0,154	0,231	226,5	131,5
0,013	0,006	0,206	0,774	0,463	0,154	0,154	0,229	237,6	158,6
0,017	0,008	0,211	0,764	0,463	0,154	0,154	0,229	247,7	180,1

**Tabelle 10.14:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $Rt = 1,5$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,004	0,002	0,209	0,786	0,262	0,087	0,261	0,390	238,5	73,2
0,007	0,003	0,228	0,762	0,264	0,088	0,261	0,387	257,4	99,0
0,010	0,005	0,240	0,745	0,263	0,088	0,261	0,389	270,8	121,9
0,018	0,008	0,258	0,716	0,265	0,088	0,261	0,385	282,5	158,3
0,023	0,010	0,266	0,700	0,265	0,088	0,261	0,386	287,1	177,7

**Tabelle 10.15:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $Rt = 2,0$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,005	0,002	0,141	0,851	0,431	0,144	0,143	0,283	203,4	101,2
0,010	0,004	0,154	0,831	0,430	0,143	0,143	0,283	231,5	146,6
0,013	0,005	0,160	0,822	0,432	0,144	0,143	0,281	240,3	166,9
0,016	0,006	0,162	0,816	0,429	0,143	0,143	0,285	248,9	185,7

**Tabelle 10.16:** Mit Hilfe des Modells aus [Ben-2012] und den experimentellen Daten erstellter virtueller Datensatz der Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $Rt = 2,0$  für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

$x_{H_2}$	$x_{CO_2}$	$x_{CH_3OH}$	$x_{H_2O}$	$y_{H_2}$	$y_{CO_2}$	$y_{CH_3OH}$	$y_{H_2O}$	$T / ^\circ C$	$p / \text{bar}$
0,003	0,002	0,160	0,835	0,231	0,077	0,231	0,461	253,1	80,7
0,006	0,003	0,176	0,816	0,235	0,078	0,232	0,455	269,7	104,2
0,009	0,004	0,185	0,803	0,234	0,078	0,231	0,457	278,7	124,5
0,012	0,005	0,194	0,789	0,235	0,078	0,231	0,455	285,9	144,8
0,014	0,006	0,196	0,785	0,232	0,077	0,231	0,459	289,8	152,7

**Tabelle 10.17:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 25 \%$  und  $R_t = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
65,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
77,4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
99,0	12,0	12,0	12,0	14,0	13,0
115,1	22,0	23,0	23,0	26,0	24,0

**Tabelle 10.18:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $R_t = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
121,6	11,0	13,0	11,0	13,0	12,0
170,7	46,0	53,0	47,0	61,0	47,0
190,1	77,0	91,0	79,0	113,0	81,0
219,7	166,0	208,0	175,0	189,0	-
222,9	184,0	230,0	192,0	196,0	-

**Tabelle 10.19:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $R_t = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
205,7	54,0	64,0	55,0	72,0	55,0
241,3	120,0	146,0	122,0	116,0	114,0
257,5	181,0	229,0	185,0	142,0	116,0
269,1	275,0	-	281,0	165,0	-
275,2	-	-	-	178,0	-

**Tabelle 10.20:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $R_t = 1,50$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
177,1	40,0	44,0	41,0	48,0	40,0

198,3	68,0	77,0	70,0	85,0	66,0
226,5	136,0	157,0	143,0	151,0	130,0
237,6	181,0	212,0	193,0	177,0	191,0
247,7	240,0	288,0	264,0	202,0	-

**Tabelle 10.21:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $Rt = 1,50$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
238,5	87,0	99,0	81,0	87,0	83,0
257,4	130,0	151,0	102,0	111,0	117,0
270,8	177,0	213,0	121,0	132,0	151,0
282,5	251,0	345,0	143,0	153,0	191,0
287,1	318,0	-	154,0	162,0	212,0

**Tabelle 10.22:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 50 \%$  und  $Rt = 2,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
203,4	62,0	67,0	90,0	71,0	59,0
231,5	118,0	132,0	133,0	126,0	108,0
240,3	146,0	163,0	152,0	145,0	131,0
248,9	179,0	203,0	174,0	164,0	159,0

**Tabelle 10.23:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit  $X = 75 \%$  und  $Rt = 2,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ [Ben-2012] / bar	$p$ SRK-ohne- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}$ / bar	$p$ SRK-mit- $k_{ij}(T)$ / bar	$p$ PRWS-mit- $k_{ij}$ / bar
253,1	98,0	110,0	87,0	90,0	93,0
269,7	138,0	156,0	107,0	111,0	125,0
278,7	167,0	191,0	119,0	124,0	146,0
285,9	199,0	233,0	132,0	136,0	167,0
289,8	221,0	267,0	139,0	143,0	179,0

**Tabelle 10.24:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,634$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,211$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,078$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,078$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,650$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,217$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,066$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,066$ ) Gasanteil bei  $X = 25 \%$  und  $Rt = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
65,9	3,0	3,0
77,4	5,0	6,0
99,0	13,0	15,0
115,1	24,0	28,0

**Tabelle 10.25:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,486$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,162$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,176$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,176$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,514$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,171$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,157$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,157$ ) Gasanteil bei  $X = 50 \%$  und  $Rt = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
121,6	12,0	14,0
170,7	57,0	66,0
190,1	104,0	127,0
219,7	177,0	202,0
222,9	184,0	209,0

**Tabelle 10.26:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,277$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,092$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,315$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,315$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,321$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,107$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,286$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,286$ ) Gasanteil bei  $X = 75 \%$  und  $Rt = 1,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
205,7	67,0	77,0
241,3	108,0	124,0
257,5	132,0	152,0
269,1	153,0	176,0
275,2	166,0	192,0



**Tabelle 10.27:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,444$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,148$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,163$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,244$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,479$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,160$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,145$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,217$ ) Gasanteil bei  $X = 50 \%$  und  $Rt = 1,50$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
177,1	44,0	51,0
198,3	78,0	92,0
226,5	140,0	165,0
237,6	164,0	192,0
247,7	187,0	219,0

**Tabelle 10.28:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,240$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,080$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,272$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,408$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,281$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,094$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,250$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,375$ ) Gasanteil bei  $X = 75 \%$  und  $Rt = 1,50$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
238,5	83,0	92,0
257,4	105,0	118,0
270,8	124,0	140,0
282,5	144,0	162,0
287,1	152,0	172,0

**Tabelle 10.29:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,415$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,138$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,149$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,298$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,441$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,147$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,138$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,275$ ) Gasanteil bei  $X = 50 \%$  und  $Rt = 2,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
203,4	67,0	75,0
231,5	119,0	133,0
240,3	136,0	152,0
248,9	154,0	173,0

**Tabelle 10.30:** Modellierte Phasenübergänge der Mischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  für den minimalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,212$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,071$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,239$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,479$ ) und maximalen ( $x_{\text{H}_2} = 0,249$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,083$ ,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,223$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,446$ ) Gasanteil bei  $X = 75\%$  und  $Rt = 2,00$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$p$ minimaler Gasanteil / bar	$p$ maximaler Gasanteil / bar
253,1	86,0	94,0
269,7	106,0	117,0
278,7	118,0	131,0
285,9	129,0	143,0
289,8	135,0	151,0

## 10.7. Modellierte reaktionstechnische Daten

**Tabelle 10.31:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol  $\text{H}_2$  und 0,25 mol  $\text{CO}_2$  bei 150 bar mit Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
200,0	0,004	0,246	0,005	0,983	1,000
201,0	0,005	0,245	0,007	0,982	1,000
202,0	0,005	0,245	0,009	0,981	0,999
203,0	0,005	0,245	0,011	0,980	0,999
204,0	0,005	0,245	0,013	0,979	0,999
205,0	0,005	0,244	0,015	0,978	0,999
206,0	0,006	0,244	0,019	0,977	0,999
207,0	0,006	0,244	0,022	0,975	0,999
208,0	0,007	0,243	0,027	0,973	0,999
209,0	0,007	0,243	0,033	0,971	0,999
210,0	0,008	0,242	0,041	0,968	0,999
211,0	0,009	0,241	0,052	0,964	0,999
212,0	0,010	0,239	0,069	0,959	0,999
213,0	0,013	0,237	0,098	0,949	0,999
214,0	0,019	0,231	0,172	0,925	0,998
215,0	0,074	0,175	0,743	0,703	0,993
216,0	0,110	0,139	1,000	0,562	0,988
217,0	0,111	0,138	1,000	0,557	0,987
218,0	0,112	0,136	1,000	0,552	0,987
219,0	0,113	0,135	1,000	0,548	0,986
220,0	0,114	0,134	1,000	0,543	0,985
221,0	0,115	0,133	1,000	0,539	0,985

222,0	0,116	0,131	1,000	0,534	0,984
223,0	0,117	0,130	1,000	0,530	0,983
224,0	0,119	0,129	1,000	0,526	0,982
225,0	0,120	0,128	1,000	0,521	0,982
226,0	0,121	0,127	1,000	0,517	0,981
227,0	0,122	0,126	1,000	0,513	0,980
228,0	0,123	0,125	1,000	0,509	0,979
229,0	0,124	0,123	1,000	0,505	0,978
230,0	0,125	0,122	1,000	0,501	0,977
231,0	0,126	0,121	1,000	0,497	0,976
232,0	0,127	0,120	1,000	0,493	0,975
233,0	0,128	0,119	1,000	0,489	0,974
234,0	0,129	0,118	1,000	0,486	0,973
235,0	0,130	0,117	1,000	0,482	0,971
236,0	0,130	0,116	1,000	0,478	0,970
237,0	0,131	0,115	1,000	0,474	0,969
238,0	0,132	0,114	1,000	0,471	0,968
239,0	0,133	0,113	1,000	0,467	0,966
240,0	0,134	0,112	1,000	0,464	0,965
241,0	0,135	0,111	1,000	0,460	0,963
242,0	0,136	0,110	1,000	0,457	0,962
243,0	0,137	0,109	1,000	0,453	0,960
244,0	0,137	0,108	1,000	0,450	0,958
245,0	0,138	0,107	1,000	0,447	0,957
246,0	0,139	0,106	1,000	0,444	0,955
247,0	0,140	0,105	1,000	0,440	0,953
248,0	0,141	0,104	1,000	0,437	0,951
249,0	0,141	0,103	1,000	0,434	0,949
250,0	0,142	0,102	1,000	0,431	0,947
251,0	0,143	0,101	1,000	0,428	0,945
252,0	0,144	0,100	1,000	0,425	0,943
253,0	0,145	0,099	1,000	0,422	0,941
254,0	0,145	0,098	1,000	0,419	0,938
255,0	0,146	0,097	1,000	0,416	0,936
256,0	0,147	0,096	1,000	0,413	0,933
257,0	0,147	0,096	1,000	0,410	0,931
258,0	0,148	0,095	1,000	0,408	0,928
259,0	0,149	0,094	1,000	0,405	0,926
260,0	0,149	0,093	1,000	0,402	0,923
261,0	0,150	0,092	1,000	0,400	0,920
262,0	0,151	0,091	1,000	0,397	0,917
263,0	0,151	0,090	1,000	0,394	0,914
264,0	0,152	0,089	1,000	0,392	0,911
265,0	0,153	0,088	1,000	0,389	0,908
266,0	0,153	0,087	1,000	0,387	0,904

267,0	0,154	0,087	1,000	0,385	0,901
268,0	0,154	0,086	1,000	0,382	0,897
269,0	0,155	0,085	1,000	0,380	0,894
270,0	0,156	0,084	1,000	0,378	0,890
271,0	0,156	0,083	1,000	0,375	0,886
272,0	0,157	0,082	1,000	0,373	0,882
273,0	0,157	0,081	1,000	0,371	0,878
274,0	0,158	0,081	1,000	0,369	0,874
275,0	0,158	0,080	1,000	0,367	0,870
276,0	0,159	0,079	1,000	0,365	0,866
277,0	0,159	0,078	1,000	0,363	0,861
278,0	0,160	0,077	1,000	0,361	0,857
279,0	0,160	0,076	1,000	0,359	0,852
280,0	0,161	0,076	1,000	0,357	0,847

**Tabelle 10.32:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub> und 0,25 mol CO<sub>2</sub> bei 150 bar ohne Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
200,0	0,087	0,162	1,000	0,651	0,995
201,0	0,089	0,160	1,000	0,644	0,995
202,0	0,091	0,159	1,000	0,638	0,994
203,0	0,092	0,157	1,000	0,632	0,994
204,0	0,094	0,155	1,000	0,626	0,994
205,0	0,095	0,154	1,000	0,620	0,993
206,0	0,097	0,152	1,000	0,614	0,993
207,0	0,098	0,151	1,000	0,608	0,992
208,0	0,099	0,149	1,000	0,603	0,992
209,0	0,101	0,148	1,000	0,597	0,992
210,0	0,102	0,147	1,000	0,592	0,991
211,0	0,103	0,145	1,000	0,587	0,991
212,0	0,105	0,144	1,000	0,582	0,990
213,0	0,106	0,143	1,000	0,577	0,990
214,0	0,107	0,141	1,000	0,572	0,989
215,0	0,108	0,140	1,000	0,567	0,989
216,0	0,110	0,139	1,000	0,562	0,988
217,0	0,111	0,138	1,000	0,557	0,987
218,0	0,112	0,136	1,000	0,552	0,987
219,0	0,113	0,135	1,000	0,548	0,986
220,0	0,114	0,134	1,000	0,543	0,985
221,0	0,115	0,133	1,000	0,539	0,985
222,0	0,116	0,131	1,000	0,534	0,984

223,0	0,117	0,130	1,000	0,530	0,983
224,0	0,119	0,129	1,000	0,526	0,982
225,0	0,120	0,128	1,000	0,521	0,982
226,0	0,121	0,127	1,000	0,517	0,981
227,0	0,122	0,126	1,000	0,513	0,980
228,0	0,123	0,125	1,000	0,509	0,979
229,0	0,124	0,123	1,000	0,505	0,978
230,0	0,125	0,122	1,000	0,501	0,977
231,0	0,126	0,121	1,000	0,497	0,976
232,0	0,127	0,120	1,000	0,493	0,975
233,0	0,128	0,119	1,000	0,489	0,974
234,0	0,129	0,118	1,000	0,486	0,973
235,0	0,130	0,117	1,000	0,482	0,971
236,0	0,130	0,116	1,000	0,478	0,970
237,0	0,131	0,115	1,000	0,474	0,969
238,0	0,132	0,114	1,000	0,471	0,968
239,0	0,133	0,113	1,000	0,467	0,966
240,0	0,134	0,112	1,000	0,464	0,965
241,0	0,135	0,111	1,000	0,460	0,963
242,0	0,136	0,110	1,000	0,457	0,962
243,0	0,137	0,109	1,000	0,453	0,960
244,0	0,137	0,108	1,000	0,450	0,958
245,0	0,138	0,107	1,000	0,447	0,957
246,0	0,139	0,106	1,000	0,444	0,955
247,0	0,140	0,105	1,000	0,440	0,953
248,0	0,141	0,104	1,000	0,437	0,951
249,0	0,141	0,103	1,000	0,434	0,949
250,0	0,142	0,102	1,000	0,431	0,947
251,0	0,143	0,101	1,000	0,428	0,945
252,0	0,144	0,100	1,000	0,425	0,943
253,0	0,145	0,099	1,000	0,422	0,941
254,0	0,145	0,098	1,000	0,419	0,938
255,0	0,146	0,097	1,000	0,416	0,936
256,0	0,147	0,096	1,000	0,413	0,933
257,0	0,147	0,096	1,000	0,410	0,931
258,0	0,148	0,095	1,000	0,408	0,928
259,0	0,149	0,094	1,000	0,405	0,926
260,0	0,149	0,093	1,000	0,402	0,923
261,0	0,150	0,092	1,000	0,400	0,920
262,0	0,151	0,091	1,000	0,397	0,917
263,0	0,151	0,090	1,000	0,394	0,914
264,0	0,152	0,089	1,000	0,392	0,911
265,0	0,153	0,088	1,000	0,389	0,908
266,0	0,153	0,087	1,000	0,387	0,904
267,0	0,154	0,087	1,000	0,385	0,901

268,0	0,154	0,086	1,000	0,382	0,897
269,0	0,155	0,085	1,000	0,380	0,894
270,0	0,156	0,084	1,000	0,378	0,890
271,0	0,156	0,083	1,000	0,375	0,886
272,0	0,157	0,082	1,000	0,373	0,882
273,0	0,157	0,081	1,000	0,371	0,878
274,0	0,158	0,081	1,000	0,369	0,874
275,0	0,158	0,080	1,000	0,367	0,870
276,0	0,159	0,079	1,000	0,365	0,866
277,0	0,159	0,078	1,000	0,363	0,861
278,0	0,160	0,077	1,000	0,361	0,857
279,0	0,160	0,076	1,000	0,359	0,852
280,0	0,161	0,076	1,000	0,357	0,847

**Tabelle 10.33:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub> und 0,25 mol CO<sub>2</sub> bei 125 bar mit Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2, \text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
190,0	0,004	0,245	0,012	0,982	1,000
191,0	0,005	0,245	0,014	0,981	1,000
192,0	0,005	0,245	0,017	0,980	1,000
193,0	0,005	0,244	0,021	0,978	1,000
194,0	0,006	0,244	0,026	0,976	1,000
195,0	0,006	0,243	0,032	0,974	1,000
196,0	0,007	0,243	0,041	0,971	1,000
197,0	0,008	0,241	0,055	0,966	0,999
198,0	0,010	0,239	0,080	0,958	0,999
199,0	0,016	0,234	0,143	0,938	0,999
200,0	0,085	0,164	0,832	0,659	0,994
201,0	0,110	0,139	0,996	0,562	0,991
202,0	0,111	0,137	1,000	0,555	0,991
203,0	0,112	0,136	1,000	0,550	0,990
204,0	0,113	0,135	1,000	0,546	0,990
205,0	0,115	0,134	1,000	0,542	0,989
206,0	0,116	0,133	1,000	0,537	0,989
207,0	0,117	0,132	1,000	0,533	0,988
208,0	0,118	0,131	1,000	0,529	0,988
209,0	0,119	0,129	1,000	0,525	0,987
210,0	0,120	0,128	1,000	0,520	0,987

**Tabelle 10.34:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub> und 0,25 mol CO<sub>2</sub> bei 125 bar ohne Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
190,0	0,097	0,153	1,000	0,613	0,995
191,0	0,098	0,151	1,000	0,608	0,995
192,0	0,099	0,150	1,000	0,603	0,995
193,0	0,101	0,149	1,000	0,598	0,994
194,0	0,102	0,147	1,000	0,593	0,994
195,0	0,103	0,146	1,000	0,588	0,994
196,0	0,104	0,145	1,000	0,583	0,993
197,0	0,105	0,143	1,000	0,578	0,993
198,0	0,107	0,142	1,000	0,573	0,993
199,0	0,108	0,141	1,000	0,569	0,992
200,0	0,109	0,140	1,000	0,564	0,992
201,0	0,110	0,139	1,000	0,559	0,991
202,0	0,111	0,137	1,000	0,555	0,991
203,0	0,112	0,136	1,000	0,550	0,990
204,0	0,113	0,135	1,000	0,546	0,990
205,0	0,115	0,134	1,000	0,542	0,989
206,0	0,116	0,133	1,000	0,537	0,989
207,0	0,117	0,132	1,000	0,533	0,988
208,0	0,118	0,131	1,000	0,529	0,988
209,0	0,119	0,129	1,000	0,525	0,987
210,0	0,120	0,128	1,000	0,520	0,987

**Tabelle 10.35:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub> und 0,25 mol CO<sub>2</sub> bei 175 bar mit Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
215,0	0,006	0,244	0,011	0,978	0,999
216,0	0,006	0,244	0,013	0,977	0,999
217,0	0,006	0,244	0,016	0,975	0,999
218,0	0,006	0,243	0,019	0,974	0,999
219,0	0,007	0,243	0,023	0,973	0,999
220,0	0,007	0,242	0,027	0,971	0,999
221,0	0,008	0,242	0,032	0,969	0,999
222,0	0,008	0,241	0,039	0,966	0,999
223,0	0,009	0,240	0,049	0,963	0,999

224,0	0,010	0,239	0,061	0,958	0,999
225,0	0,012	0,238	0,080	0,952	0,999
226,0	0,015	0,235	0,112	0,941	0,998
227,0	0,021	0,229	0,185	0,918	0,998
228,0	0,057	0,192	0,585	0,773	0,993
229,0	0,108	0,139	1,000	0,567	0,984
230,0	0,110	0,138	1,000	0,562	0,984
231,0	0,111	0,137	1,000	0,557	0,983
232,0	0,112	0,136	1,000	0,552	0,982
233,0	0,113	0,134	1,000	0,547	0,981
234,0	0,114	0,133	1,000	0,543	0,980
235,0	0,116	0,132	1,000	0,538	0,979
236,0	0,117	0,130	1,000	0,533	0,979
237,0	0,118	0,129	1,000	0,529	0,978
238,0	0,119	0,128	1,000	0,525	0,977
239,0	0,120	0,127	1,000	0,520	0,975
240,0	0,121	0,126	1,000	0,516	0,974

**Tabelle 10.36:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub> und 0,25 mol CO<sub>2</sub> bei 175 bar ohne Phasenzerfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
215,0	0,087	0,162	1,000	0,652	0,993
216,0	0,089	0,160	1,000	0,644	0,992
217,0	0,091	0,158	1,000	0,637	0,992
218,0	0,092	0,156	1,000	0,630	0,991
219,0	0,094	0,154	1,000	0,624	0,991
220,0	0,096	0,153	1,000	0,617	0,990
221,0	0,097	0,151	1,000	0,611	0,990
222,0	0,099	0,150	1,000	0,605	0,989
223,0	0,100	0,148	1,000	0,599	0,988
224,0	0,102	0,147	1,000	0,593	0,988
225,0	0,103	0,145	1,000	0,588	0,987
226,0	0,104	0,144	1,000	0,582	0,987
227,0	0,106	0,142	1,000	0,577	0,986
228,0	0,107	0,141	1,000	0,572	0,985
229,0	0,108	0,139	1,000	0,567	0,984
230,0	0,110	0,138	1,000	0,562	0,984
231,0	0,111	0,137	1,000	0,557	0,983
232,0	0,112	0,136	1,000	0,552	0,982
233,0	0,113	0,134	1,000	0,547	0,981
234,0	0,114	0,133	1,000	0,543	0,980



235,0	0,116	0,132	1,000	0,538	0,979
236,0	0,117	0,130	1,000	0,533	0,979
237,0	0,118	0,129	1,000	0,529	0,978
238,0	0,119	0,128	1,000	0,525	0,977
239,0	0,120	0,127	1,000	0,520	0,975
240,0	0,121	0,126	1,000	0,516	0,974

**Tabelle 10.37:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub>, 0,25 mol CO<sub>2</sub> und 0,25 mol H<sub>2</sub>O bei 150 bar mit Phasenzерfall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
200,0	0,005	0,245	0,000	0,979	1,000
201,0	0,005	0,245	0,000	0,979	1,000
202,0	0,005	0,244	0,000	0,978	1,000
203,0	0,005	0,244	0,000	0,978	1,000
204,0	0,006	0,244	0,000	0,978	1,000
205,0	0,006	0,244	0,000	0,978	1,000
206,0	0,006	0,244	0,002	0,976	1,000
207,0	0,006	0,244	0,005	0,975	1,000
208,0	0,007	0,243	0,007	0,973	1,000
209,0	0,007	0,243	0,010	0,972	1,000
210,0	0,008	0,242	0,014	0,970	1,000
211,0	0,008	0,242	0,018	0,967	0,999
212,0	0,009	0,241	0,024	0,964	0,999
213,0	0,010	0,240	0,032	0,960	0,999
214,0	0,011	0,238	0,043	0,954	0,999
215,0	0,014	0,236	0,060	0,946	0,999
216,0	0,017	0,232	0,091	0,930	0,999
217,0	0,027	0,223	0,165	0,894	0,998
218,0	0,046	0,203	0,315	0,815	0,997
219,0	0,066	0,183	0,450	0,734	0,995
220,0	0,082	0,167	0,543	0,674	0,993
221,0	0,093	0,156	0,608	0,627	0,992
222,0	0,103	0,146	0,657	0,590	0,990
223,0	0,110	0,138	0,696	0,558	0,989
224,0	0,117	0,131	0,728	0,531	0,988
225,0	0,123	0,125	0,756	0,506	0,987
226,0	0,129	0,119	0,781	0,484	0,986
227,0	0,134	0,114	0,803	0,463	0,984
228,0	0,139	0,109	0,824	0,444	0,983
229,0	0,144	0,104	0,843	0,425	0,982
230,0	0,148	0,100	0,861	0,408	0,981

231,0	0,152	0,096	0,879	0,391	0,979
232,0	0,156	0,092	0,895	0,375	0,978
233,0	0,160	0,088	0,911	0,359	0,976
234,0	0,164	0,084	0,927	0,344	0,975
235,0	0,168	0,080	0,942	0,330	0,973
236,0	0,171	0,077	0,957	0,316	0,971
237,0	0,174	0,073	0,972	0,302	0,969
238,0	0,178	0,070	0,986	0,289	0,967
239,0	0,181	0,067	1,000	0,277	0,965
240,0	0,182	0,066	1,000	0,273	0,964
241,0	0,183	0,065	1,000	0,269	0,962
242,0	0,184	0,064	1,000	0,266	0,960
243,0	0,185	0,063	1,000	0,262	0,959
244,0	0,185	0,062	1,000	0,258	0,957
245,0	0,186	0,061	1,000	0,255	0,955
246,0	0,187	0,060	1,000	0,252	0,953
247,0	0,188	0,059	1,000	0,248	0,951
248,0	0,189	0,058	1,000	0,245	0,949
249,0	0,190	0,057	1,000	0,242	0,947
250,0	0,190	0,056	1,000	0,238	0,945
251,0	0,191	0,055	1,000	0,235	0,943
252,0	0,192	0,055	1,000	0,232	0,940
253,0	0,193	0,054	1,000	0,229	0,938
254,0	0,193	0,053	1,000	0,226	0,935
255,0	0,194	0,052	1,000	0,223	0,933
256,0	0,195	0,051	1,000	0,220	0,930
257,0	0,196	0,050	1,000	0,218	0,928
258,0	0,196	0,050	1,000	0,215	0,925
259,0	0,197	0,049	1,000	0,212	0,922
260,0	0,198	0,048	1,000	0,209	0,919
261,0	0,198	0,047	1,000	0,207	0,916
262,0	0,199	0,047	1,000	0,204	0,913
263,0	0,200	0,046	1,000	0,202	0,909
264,0	0,200	0,045	1,000	0,199	0,906
265,0	0,201	0,044	1,000	0,197	0,902
266,0	0,201	0,044	1,000	0,194	0,899
267,0	0,202	0,043	1,000	0,192	0,895
268,0	0,203	0,042	1,000	0,190	0,891
269,0	0,203	0,042	1,000	0,188	0,887
270,0	0,204	0,041	1,000	0,185	0,883
271,0	0,204	0,040	1,000	0,183	0,879
272,0	0,205	0,040	1,000	0,181	0,875
273,0	0,205	0,039	1,000	0,179	0,871
274,0	0,206	0,038	1,000	0,177	0,866
275,0	0,206	0,038	1,000	0,175	0,862

276,0	0,207	0,037	1,000	0,173	0,857
277,0	0,207	0,036	1,000	0,171	0,852
278,0	0,208	0,036	1,000	0,169	0,847
279,0	0,208	0,035	1,000	0,167	0,842
280,0	0,209	0,035	1,000	0,166	0,837

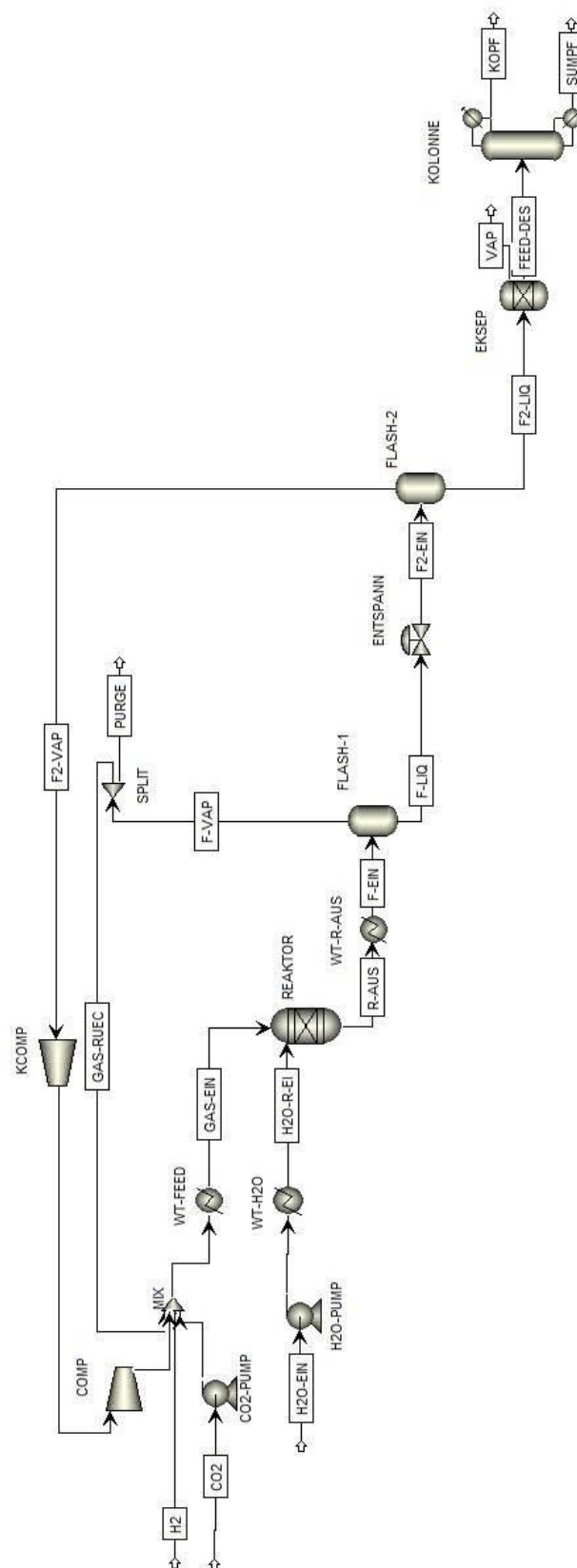
**Tabelle 10.38:** Mit dem Modell *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  berechnete Gleichgewichtswerte ausgehend von einer Mischung aus 0,75 mol H<sub>2</sub>, 0,25 mol CO<sub>2</sub> und 1,25 mol H<sub>2</sub>O bei 150 bar mit Phasenzersall.

$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{CO}_2,\text{GG}} / \text{mol}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{GG}} / \text{mol}$	$x_{\text{vap}}$	$X$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$
200,0	0,010	0,240	0,000	0,960	1,000
201,0	0,010	0,240	0,000	0,960	1,000
202,0	0,010	0,240	0,000	0,960	1,000
203,0	0,010	0,240	0,000	0,960	1,000
204,0	0,010	0,240	0,000	0,959	1,000
205,0	0,010	0,240	0,000	0,959	1,000
206,0	0,010	0,240	0,000	0,959	1,000
207,0	0,010	0,240	0,000	0,959	1,000
208,0	0,010	0,240	0,000	0,959	1,000
209,0	0,010	0,240	0,000	0,958	1,000
210,0	0,010	0,239	0,000	0,958	1,000
211,0	0,011	0,239	0,000	0,958	1,000
212,0	0,011	0,239	0,000	0,958	1,000
213,0	0,011	0,239	0,000	0,957	1,000
214,0	0,011	0,239	0,000	0,957	1,000
215,0	0,011	0,239	0,000	0,957	1,000
216,0	0,011	0,239	0,000	0,957	1,000
217,0	0,011	0,239	0,000	0,956	1,000
218,0	0,011	0,239	0,000	0,956	1,000
219,0	0,011	0,239	0,000	0,956	1,000
220,0	0,012	0,237	0,005	0,950	1,000
221,0	0,013	0,236	0,008	0,946	1,000
222,0	0,015	0,235	0,012	0,941	0,999
223,0	0,016	0,234	0,017	0,935	0,999
224,0	0,018	0,232	0,023	0,928	0,999
225,0	0,021	0,229	0,032	0,918	0,999
226,0	0,024	0,226	0,043	0,904	0,999
227,0	0,028	0,221	0,058	0,886	0,999
228,0	0,034	0,215	0,078	0,863	0,998
229,0	0,041	0,208	0,101	0,835	0,998
230,0	0,049	0,201	0,126	0,805	0,997
231,0	0,056	0,193	0,151	0,774	0,996

232,0	0,064	0,185	0,175	0,744	0,996
233,0	0,071	0,178	0,199	0,714	0,995
234,0	0,078	0,171	0,221	0,686	0,994
235,0	0,085	0,164	0,242	0,659	0,993
236,0	0,092	0,157	0,262	0,632	0,993
237,0	0,098	0,151	0,282	0,607	0,992
238,0	0,104	0,144	0,300	0,583	0,991
239,0	0,110	0,138	0,318	0,559	0,990
240,0	0,116	0,133	0,335	0,537	0,989
241,0	0,121	0,127	0,352	0,515	0,988
242,0	0,127	0,122	0,368	0,494	0,987
243,0	0,132	0,117	0,384	0,473	0,985
244,0	0,137	0,112	0,399	0,453	0,984
245,0	0,141	0,107	0,414	0,434	0,983
246,0	0,146	0,102	0,428	0,416	0,982
247,0	0,151	0,097	0,443	0,398	0,980
248,0	0,155	0,093	0,457	0,380	0,979
249,0	0,159	0,089	0,470	0,364	0,977
250,0	0,163	0,085	0,484	0,347	0,975
251,0	0,167	0,081	0,497	0,332	0,973
252,0	0,171	0,077	0,511	0,317	0,972
253,0	0,175	0,073	0,524	0,302	0,970
254,0	0,178	0,070	0,537	0,288	0,967
255,0	0,181	0,066	0,550	0,274	0,965
256,0	0,185	0,063	0,563	0,261	0,963
257,0	0,188	0,060	0,576	0,248	0,960
258,0	0,191	0,056	0,588	0,236	0,957
259,0	0,194	0,053	0,601	0,224	0,954
260,0	0,197	0,051	0,614	0,213	0,951
261,0	0,200	0,048	0,627	0,202	0,948
262,0	0,202	0,045	0,640	0,191	0,944
263,0	0,205	0,043	0,653	0,181	0,940
264,0	0,207	0,040	0,666	0,171	0,936
265,0	0,210	0,038	0,679	0,162	0,932
266,0	0,212	0,035	0,692	0,153	0,927
267,0	0,214	0,033	0,705	0,144	0,922
268,0	0,216	0,031	0,719	0,136	0,917
269,0	0,218	0,029	0,732	0,128	0,911
270,0	0,220	0,027	0,746	0,121	0,905
271,0	0,222	0,026	0,760	0,114	0,898
272,0	0,223	0,024	0,774	0,107	0,891
273,0	0,225	0,022	0,789	0,100	0,884
274,0	0,226	0,021	0,804	0,094	0,876
275,0	0,228	0,019	0,819	0,088	0,867
276,0	0,229	0,018	0,834	0,083	0,858

277,0	0,231	0,016	0,850	0,078	0,848
278,0	0,232	0,015	0,866	0,073	0,837
279,0	0,233	0,014	0,882	0,068	0,825
280,0	0,234	0,013	0,899	0,063	0,813

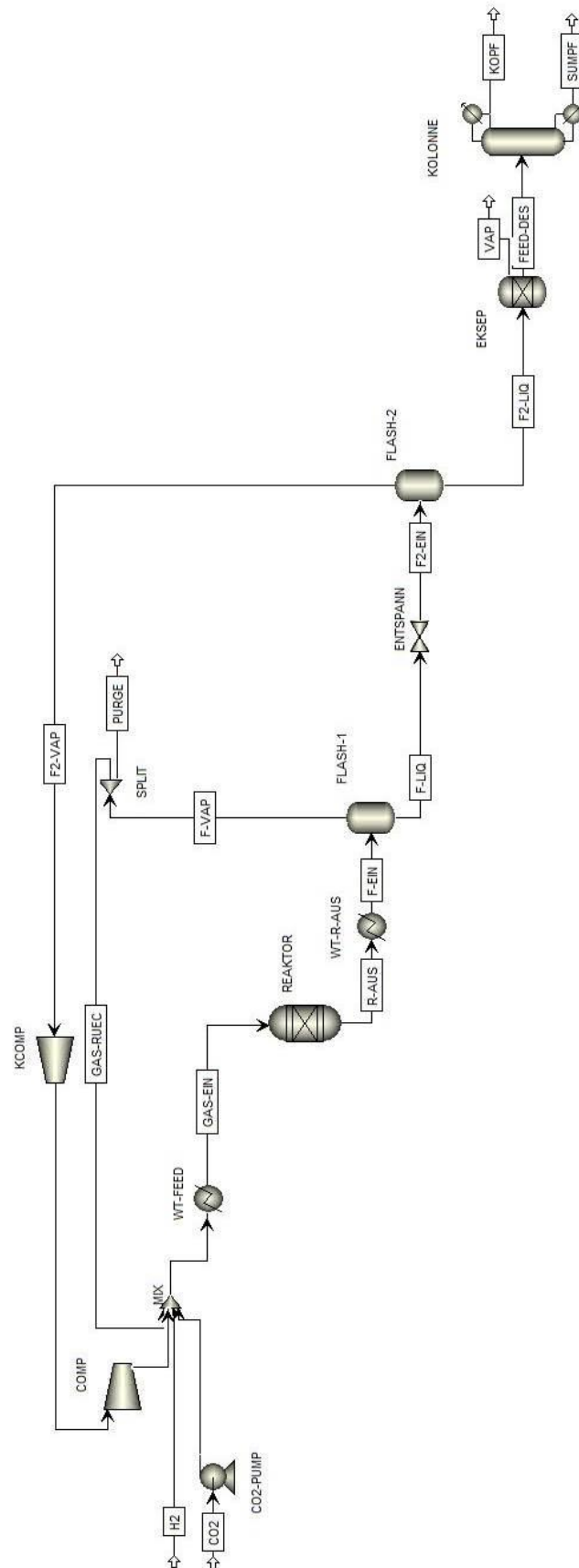
## 10.8. Daten zum Verfahrensvorschlag



**Abbildung 10.1:** Fließbild des Verfahrensvorschlags mit zusätzlichem  $H_2O$  in Aspen Plus V8.6.

**Tabelle 10.39:** Übersicht über die Stoffströme der Verfahrenssimulation mit zusätzlichem H<sub>2</sub>O.

	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	$x_{\text{vap}}$	$\dot{n} / \text{kmol h}^{-1}$	$\dot{m} / \text{kg h}^{-1}$	$\dot{V} / \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	$x_{\text{H}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CO}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CO}} / \text{mol mol}^{-1}$
H2	20	150	1,0	1174	2366	213	1,000	-	-	-	-
CO2	20	70	0,0	391	17221	24	-	1,000	-	-	-
H2O-EIN	118	1,89	0,0	2011	36244	40	-	-	0,001	0,999	-
H2O-R-EI	225	150	0,0	2011	36244	60	-	-	0,001	0,999	-
GAS-EIN	225	150	1,0	1685	20421	487	0,758	0,239	0,002	0,002	0,000
R-AUS	225	150	0,0	2914	56666	99	0,036	0,004	0,136	0,825	0,000
F-EIN	35	150	0,0	2914	56666	85	0,036	0,004	0,136	0,825	0,000
F-LIQ	35	150	0,0	2897	56620	81	0,030	0,004	0,136	0,830	0,000
F2-EIN	35,6	2	0,0	2897	56620	1381	0,030	0,004	0,136	0,830	0,000
F2-LIQ	35	2	0,0	2793	55830	60	0,000	0,000	0,140	0,860	-
FEED-DES	35	2	0,0	2793	55816	60	-	-	0,140	0,860	-
KOPF	79,9	1,8	0,0	391	12527	17	-	-	1,000	0,000	-
SUMPF	120	1,99	0,0	2402	43290	48	-	-	0,000	1,000	-
F-VAP	35	150	1,0	17	46	3	0,984	0,013	0,001	0,000	0,001
PURGE	35	150	1,0	1	2	0	0,984	0,013	0,001	0,000	0,001
GAS-RUEC	35	150	1,0	16	43	3	0,984	0,013	0,001	0,000	0,001
F2-VAP	35	2	1,0	103	791	1325	0,842	0,103	0,029	0,025	0,001



**Abbildung 10.2:** Fließbild des Verfahrensvorschlags ohne zusätzliches H<sub>2</sub>O in Aspen Plus V8.6.



**Tabelle 10.40:** Übersicht über die Stoffströme der Verfahrenssimulation ohne zusätzlichem  $\text{H}_2\text{O}$ .

	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	$x_{\text{vap}}$	$\dot{n} / \text{kmol h}^{-1}$	$\dot{m} / \text{kg h}^{-1}$	$\dot{V} / \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	$x_{\text{H}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CO}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CO}} / \text{mol mol}^{-1}$
H2	20	150	1,0	1230	2479	223	1,000	-	-	-	-
CO2	20	70	0,0	410	18043	25	-	1,000	-	-	-
GAS-EIN	225	150	1,0	3143	41872	905	0,728	0,264	0,005	0,001	0,003
R-AUS	225	150	1,0	2359	41872	570	0,471	0,185	0,173	0,168	0,004
F-EIN	35	150	0,6	2359	41872	277	0,471	0,185	0,173	0,168	0,004
F-LIQ	35	150	0,0	931	24314	36	0,040	0,103	0,433	0,424	0,000
F2-EIN	17,8	2	0,1	931	24314	1590	0,040	0,103	0,433	0,424	0,000
F2-LIQ	35	2	0,0	785	19644	23	0,000	0,001	0,499	0,500	-
FEED-DES	35	2	0,0	784	19620	23	-	-	0,500	0,500	-
KOPF	79,9	1,8	0,0	391	12527	17	-	-	1,000	0,000	-
SUMPF	119,6	1,99	0,0	393	7093	8	-	-	0,002	0,998	-
F-VAP	35	150	1,0	1428	17558	241	0,752	0,239	0,003	0,000	0,006
PURGE	35	150	1,0	71	878	12	0,752	0,239	0,003	0,000	0,006
GAS-RUEC	35	150	1,0	1357	16680	229	0,752	0,239	0,003	0,000	0,006
F2-VAP	35	2	1,0	146	4670	1870	0,253	0,650	0,078	0,016	0,002

## 10.9. Experimentelle und modellierte Daten der Dichten von Mischungen aus $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 10.41:** Experimentell bestimmte und mit den Modellen *SRK-mit- $k_{ij}(T)$*  (1) und Gl. 5.24 – 5.25 (2) berechnete Dichten von Mischungen aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

$x_{\text{H}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CO}_2} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} / \text{mol mol}^{-1}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mol mol}^{-1}$	$w_{\text{H}_2} / \text{kg kg}^{-1}$	$w_{\text{CO}_2} / \text{kg kg}^{-1}$	$w_{\text{CH}_3\text{OH}} / \text{kg kg}^{-1}$	$w_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg kg}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{bar}$	$\rho_{\text{Exp.}} / \text{kg m}^{-3}$	$\rho_{\text{Sim. (1)}} / \text{kg m}^{-3}$	$\rho_{\text{Sim. (2)}} / \text{kg m}^{-3}$
0,500	0,167	0,167	0,167	0,060	0,440	0,320	0,180	191,3	115,3	72,92	57,51	73,46
0,500	0,167	0,167	0,167	0,060	0,440	0,320	0,180	190,9	115,1	72,92	57,49	73,4
0,500	0,167	0,167	0,167	0,060	0,440	0,320	0,180	247,4	128,1	72,92	53,86	73,22
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,441	0,320	0,180	220,8	158,1	93,28	73,82	93,25
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,441	0,320	0,180	220,6	157,2	93,28	73,50	92,78
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,441	0,320	0,180	247,7	164,6	93,28	70,40	93,3
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,440	0,320	0,180	122,6	69,8	55,4	45,96	53,87
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,440	0,320	0,180	122,4	69,7	55,4	45,97	53,82
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,440	0,320	0,180	198,1	84,2	55,4	39,53	54,41
0,500	0,167	0,166	0,166	0,060	0,440	0,320	0,180	247,7	91,7	55,4	37,67	52,46
0,499	0,166	0,167	0,167	0,060	0,439	0,321	0,181	171,7	98,2	64,39	53,06	66,34
0,499	0,166	0,167	0,167	0,060	0,439	0,321	0,181	171,5	98,1	64,39	52,96	66,31

0,499	0,166	0,167	0,167	0,060	0,439	0,321	0,181	197,0	106,5	64,39	51,50	67,78
0,499	0,166	0,167	0,167	0,060	0,439	0,321	0,181	247,4	115,6	64,39	48,25	66,37
0,500	0,167	0,167	0,167	0,060	0,440	0,320	0,180	223,9	183,4	105,1	86,08	106,8
0,500	0,167	0,167	0,167	0,060	0,440	0,320	0,180	223,7	182,4	105,1	85,79	106,3
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	199,3	96,7	63,76	47,87	64,3
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	199,3	96,6	63,76	47,87	64,24
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	222,2	104,5	63,76	47,87	65,97
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	246,7	110,5	63,76	47,33	66,39
0,462	0,154	0,153	0,230	0,055	0,405	0,293	0,247	238,5	159,1	92,06	72,61	94,82
0,462	0,154	0,153	0,230	0,055	0,405	0,293	0,247	238,4	158,9	92,06	72,61	94,72
0,462	0,154	0,153	0,230	0,055	0,405	0,293	0,247	247,1	162,0	92,06	71,98	95,39
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,404	0,294	0,248	248,7	180,6	105,0	81,17	105,7
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,404	0,294	0,248	248,5	180,3	105,0	80,78	105,6
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,404	0,294	0,248	252,4	181,4	105,0	80,40	105,7
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,404	0,294	0,248	257,2	182,7	105,0	79,64	105,9
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	227,5	132,0	76,23	61,04	80,97
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	227,4	131,8	76,23	61,04	80,87
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	247,2	136,9	76,23	59,74	81,29
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	267,3	140,7	76,23	57,89	81,06
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	271,9	141,9	76,23	57,69	81,21
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	247,1	136,1	76,23	59,32	80,85
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	178,2	70,6	50,82	37,30	50,67
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	178,0	70,3	50,82	37,14	50,5
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	197,6	75,6	50,82	36,02	51,52
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	222,6	79,8	50,82	35,49	50,96
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	247,5	83,6	50,82	34,83	50,07
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	272,0	88,2	50,82	34,68	49,75
0,462	0,154	0,154	0,230	0,055	0,404	0,293	0,247	246,6	84,5	50,82	35,34	50,74
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	189,9	96,3	63,76	50,61	65,27
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	190,0	96,2	63,76	50,46	65,19
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	197,0	98,4	63,76	49,71	65,61
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	222,0	105,7	63,76	48,42	66,7
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	246,7	110,9	63,76	47,47	66,62
0,461	0,154	0,154	0,231	0,055	0,403	0,294	0,248	271,4	114,4	63,76	45,91	65,67
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	204,4	101,4	72,48	53,28	68,83
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	204,2	101,3	72,48	53,28	68,8
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	212,0	102,7	72,48	51,50	68,66
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	227,0	105,5	72,48	48,82	68,46
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	236,8	107,5	72,48	48,40	68,44
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	246,9	109,3	72,48	47,85	68,27
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	256,8	111,1	72,48	47,31	68,14
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	266,6	112,9	72,48	46,79	68,04
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	276,6	114,6	72,48	46,28	67,88
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	246,5	109,7	72,48	48,12	68,55
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,372	0,272	0,306	246,5	109,5	72,48	47,99	68,43
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	232,5	147,3	92,78	72,74	91,93
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	232,4	146,9	92,78	72,42	91,71
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	247,2	153,4	92,78	70,02	93,65
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	256,8	156,0	92,78	69,16	94,02
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	266,7	158,7	92,78	68,04	94,44
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	276,4	161,2	92,78	67,23	94,81
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	246,4	151,1	92,78	68,88	92,43
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,374	0,271	0,305	247,3	151,3	92,78	68,88	92,44

0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	241,4	167,6	89,16	82,00	102,6
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	241,2	167,1	89,16	81,60	102,4
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	257,0	173,7	89,16	78,20	104,3
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	266,8	177,2	89,16	77,13	105,2
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	276,6	180,6	89,16	76,43	106,0
0,428	0,143	0,143	0,286	0,051	0,373	0,271	0,305	257,3	172,8	89,16	77,48	103,7
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	250,0	186,4	113,6	89,29	112,1
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	249,8	186,1	113,6	89,05	112,0
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	256,4	188,3	113,6	86,31	112,5
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	266,2	191,8	113,6	84,57	113,4
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	256,1	186,8	113,6	85,66	111,7
0,429	0,143	0,143	0,285	0,051	0,373	0,271	0,305	256,0	185,5	113,6	84,93	110,9
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	78,4	124,6	73,9	125,3	72,95
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	78,3	124,6	73,9	125,3	72,96
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	98,4	130,4	73,9	142,2	73,21
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	148,0	145,0	73,9	77,92	72,93
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	196,8	153,8	73,9	65,81	70,43
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	247,3	162,1	73,9	58,58	68,39
0,643	0,214	0,071	0,071	0,090	0,660	0,160	0,090	246,4	157,9	73,9	57,10	66,75
0,644	0,215	0,071	0,071	0,090	0,661	0,159	0,089	99,8	150,8	83,5	150,5	82,86
0,644	0,215	0,071	0,071	0,090	0,661	0,159	0,089	99,7	150,8	83,5	150,5	82,88
0,644	0,215	0,071	0,071	0,090	0,661	0,159	0,089	123,4	158,9	83,5	136,2	82,75
0,644	0,215	0,071	0,071	0,090	0,661	0,159	0,089	173,0	174,1	83,5	85,12	81,92
0,644	0,215	0,071	0,071	0,090	0,661	0,159	0,089	197,7	180,2	83,5	79,01	81,24
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	116,0	173,4	93,57	179,0	90,85
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	115,8	172,6	93,57	179,0	90,52
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	123,3	174,3	93,57	201,6	89,96
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	66,5	105,3	62,38	136,3	63,69
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	66,4	105,3	62,38	136,3	63,7
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	123,7	119,8	62,38	70,87	64,79
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	198,2	134,0	62,38	56,14	62,05
0,642	0,214	0,072	0,072	0,090	0,659	0,161	0,091	247,3	141,8	62,38	50,95	60,15
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	242,2	96,4	87,38	52,83	84,97
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	242,3	96,2	87,38	52,69	84,77
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	247,3	98,0	87,38	52,93	85,44
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	258,7	129,4	110,8	70,75	111,2
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	258,4	129,1	110,8	70,75	111
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	272,2	133,8	110,8	70,26	112,7
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	206,7	61,8	58,41	35,25	59,12
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	206,6	61,7	58,41	35,25	59,04
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	247,7	69,7	58,41	35,87	56,5
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	246,8	70,2	58,41	36,24	57,36
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	270,3	163,8	140,2	90,19	138,4
0,300	0,100	0,300	0,300	0,030	0,220	0,480	0,270	270,1	163,2	140,2	89,79	138
0,307	0,102	0,295	0,295	0,031	0,226	0,475	0,267	276,2	193,6	158,9	107,0	159,7
0,307	0,102	0,295	0,295	0,031	0,226	0,475	0,267	276,1	193,1	158,9	107,0	159,3
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	288,0	178,4	152,5	102,9	151
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	288,0	178,2	152,5	102,4	150,8
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	239,8	73,6	66,23	39,52	66,36
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	239,7	73,6	66,23	39,60	66,39
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	247,0	75,6	66,23	39,92	66,79
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	256,7	77,6	66,23	40,00	66,65
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	271,5	80,4	66,23	39,92	66,28

0,261	0,087	0,261	0,392	0,026	0,194	0,423	0,357	258,5	99,6	86,24	53,41	88,29
0,261	0,087	0,261	0,392	0,026	0,194	0,423	0,357	258,4	99,4	86,24	53,26	88,13
0,261	0,087	0,261	0,392	0,026	0,194	0,423	0,357	272,2	102,9	86,24	53,12	88,92
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	271,9	122,4	105,8	65,65	106,3
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	271,8	122,3	105,8	65,65	106,2
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	276,8	123,7	105,8	65,44	106,6
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	283,6	159,0	132,5	88,22	135,6
0,261	0,087	0,261	0,391	0,026	0,194	0,423	0,357	283,6	158,7	132,5	87,83	135,3
0,243	0,081	0,225	0,450	0,025	0,184	0,372	0,419	269,0	104,5	90,62	54,77	91,38
0,243	0,081	0,225	0,450	0,025	0,184	0,372	0,419	269,3	104,9	90,62	54,93	91,68
0,243	0,081	0,225	0,450	0,025	0,184	0,372	0,419	276,1	107,5	90,62	55,40	92,92
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	270,8	104,9	96,39	55,73	93,97
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	270,6	104,7	96,39	55,73	93,82
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	276,4	107,8	96,39	56,70	95,72
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	276,3	107,9	96,39	56,70	95,83
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	276,1	107,9	96,39	56,70	95,86
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	279,9	125,1	111,3	67,45	110,5
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	279,7	124,8	111,3	67,45	110,3
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	281,2	125,4	111,3	67,45	110,6
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	280,9	125,2	111,3	67,22	110,5
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	254,1	81,2	74,22	43,08	74,14
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	253,9	81,2	74,22	43,08	74,18
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	266,7	85,9	74,22	44,30	76,43
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	276,4	88,9	74,22	44,80	77,61
0,231	0,077	0,231	0,462	0,024	0,173	0,378	0,425	266,2	86,6	74,22	44,80	77,25
0,231	0,077	0,231	0,461	0,024	0,174	0,378	0,425	286,9	145,6	125,8	82,89	126,8

---

Kevin Vogel  
Baustr. 10  
64372 Ober-Ramstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Ober-Ramstadt, den 26.04.2019

---

Kevin P. Vogel, M.Sc.

---



---

Kevin Vogel  
Baustr. 10  
64372 Ober-Ramstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Ober-Ramstadt, den 26.04.2019

---

Kevin P. Vogel, M.Sc.

---





---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name:	Kevin Pierre Vogel
Anschrift:	Baustr. 10 64372 Ober-Ramstadt
Geburtsdatum:	14.08.1989
Geburtsort:	Fulda

### Wissenschaftliche und schulische Ausbildung

---

seit 11.2014	Promotion, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel TU Darmstadt
10.2012 – 10.2014	Chemiestudium, Master of Science TU Darmstadt Titel der Abschlussarbeit: <i>CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol – Untersuchung der Methanol-Bildung an Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren unter überkritischen Bedingungen in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor</i>
10.2009 – 10.2012	Chemiestudium, Bachelor of Science TU Darmstadt Titel der Abschlussarbeit: <i>Kinetische Untersuchung der 3-Hydroxypropionsäure-, Diacrylsäure-, Triacrylsäure- sowie 3-Hydroxydiacrylsäurebildung in wässrigen Acrylsäuremischungen</i>
09.2005 – 06.2007	Schulische Ausbildung, Chemisch-Technischer Assistent mit Fachhochschulreife Eduard-Stieler-Schule, Fulda
08.1999 – 07.2005	Mittlere Reife Heinrich-von-Bibra Schule, Fulda

---

---

## Tätigkeiten

---

seit 11.2018	Process Ingenieur Air Liquide Global E&C Solutions Germany GmbH Frankfurt am Main
11.2014 – 03.2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut der Technischen Universität Darmstadt Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Ober-Ramstadt, den 26.04.2019

---

Kevin P. Vogel, M.Sc.

---